Strukturuntersuchungen in der Gasphase an einigen CF_3-substituierten Verbindungen: $CF_3P{=}CF_2$, $CF_3N{=}CF_2$, CF_3NCO und CF_3NCS

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Bernhard Steger
aus Tübingen

1986

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543903_0069

Strukturuntersuchungen in der Gasphase an einigen CF_3-substituierten Verbindungen:

$CF_3P{=}CF_2$, $CF_3N{=}CF_2$, CF_3NCO und CF_3NCS

D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie

der Eberhard Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Bernhard Steger

aus Tübingen

1986

Tag der mündlichen Prüfung:	4. Juli 1986
Dekan:	Prof. Dr. K.-A. Kovar
1.Berichterstatter:	Prof. Dr. H. Oberhammer
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. V. Hoffmann

FÜR SYLVIA

UND

MEINE ELTERN

Meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. H. Oberhammer danke ich für das Thema dieser Arbeit, für die wertvollen Anregungen und Diskussionen sowie sein stetes Interesse.

Besonderen Dank gilt Herrn Dr. D. Christen für die wertvollen Ratschläge und seiner tatkräftigen Hilfe bei den mikrowellenspektroskopischen Untersuchungen.

Ferner danke ich Herrn Dr. J. Koput für seine anregenden Diskussionen bei der Analyse des Mikrowellenspektrums.

Herrn Dipl. Biochem. H.-G. Mack danke ich für die Durchführung der ab initio Rechnungen und die Unterstützung bei programmtechnischen Fragen.

Den Angestellten des Physikalisch-Chemischen Instituts, sowie allen Kolleginnen und Kollegen, die mich im Verlauf meines Studiums begleitet haben, gilt ebenfalls mein herzlicher Dank.

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
I	Einleitung	1
II	Allgemeiner Teil	3
1.	Theorie der Elektronenbeugung	3
1.1	Die Streuintensität von Elektronenstrahlen am starren Molekül	3
1.2	Effekte der innermolekularen Bewegungen	6
1.3	Kleinamplitudenschwingungen	6
1.4	Großamplitudenschwingungen am Beispiel der inneren Rotation um Einfachbindungen mit einem CF_3-Rotator	8
1.5	Bestimmung der Molekülparameter aus der Intensitätsfunktion	11
2.	Theoretische Grundlagen der ab initio Rechnungen	16
III	Experimenteller Teil	21
1.	Perfluor-2-phosphapropen ($CF_3P{=}CF_2$)	21
-	Elektronenbeugungsaufnahme	22
-	Strukturanalyse	23
-	Diskussion	29
2.	Perfluor-2-azapropen ($CF_3N{=}CF_2$)	33
-	Elektronenbeugungsaufnahme	34
-	Strukturbestimmung	34
-	Diskussion	40
3.	Trifluormethylisocyanat (CF_3NCO)	44
-	Elektronenbeugungsaufnahme	45
-	Strukturanalyse	46

- Mikrowellenspektrum
- ab initio Rechnungen
- Diskussion

4. Trifluormethylisothiocyanat (CF_3NCS)
- Elektronenbeugungsaufnahme
- Strukturanalyse
- Diskussion

IV Zusammenfassung

V Verwendete Programme

VI Literatur

I. Einleitung [1, 2]

Die Geometrie eines Moleküls kann qualitativ durch Form und Symmetrie charakterisiert werden. Eine quantitative Beschreibung ist durch Angabe von Bindungslängen, Bindungswinkel und Winkel der inneren Rotation möglich. Tabelle 1 zeigt eine Aufstellung der physikalischen Techniken zur Bestimmung der Molekülgeometrie hinsichtlich ihrer qualitativen und quantitativen Anwendungsmöglichkeiten.

Tab.1

Methode	Form und Symmetrie des Moleküls	Geometrische Parameter
Mikrowellenspektroskopie	+	+
Rotations-Ramanspektroskopie	+	+
Schwingungsspektroskopie(IR, Raman)	+	
Elektronenbeugung	+	+
Röntgenbeugung	+	+
Neutronenbeugung	+	+
Dipolmomentsmessung	+	
Magnetische Messung	+	(+)
NMR-Spektroskopie	+	(+)
Massenspektrometrie	+	

(+)...in einigen Fällen

Die durchschnittlichen atomaren Streuintensitäten für Röntgen-, Neutronen- und Elektronenstrahlen verhalten sich wie $1:10^{-2}:10^{6}$. Dies spiegelt sich in den Anwendungen wieder, d. h. Neutronen- und

Röntgenbeugung werden fast ausschließlich für Kristalle angewendet, dagegen ist die Elektronenbeugung als dritte Diffraktionstechnik sehr gut geeignet, um Molekülstrukturen in der Gasphase zu bestimmen. Neben der Elektronenbeugung ist die Mikrowellenspektroskopie die andere prinzipielle Methode zur Bestimmung der Struktur freier Moleküle.[3 - 5] Bei der Rotationsspektroskopie werden effektive Rotationskonstanten A_o, B_o, C_o bestimmt, wobei sich der Index O auf den Schwingungsgrundzustand bezieht. Diese Rotationskonstanten hängen explizit mit den effektiven Trägheitsmomenten zusammen, z. B.

$$B_o = h/8\pi^2 I_o$$

wobei das Trägheitsmoment um eine Hauptachse bestimmt ist. Für Moleküle mit mehr als 3 Strukturparameter müssen zusätzliche Daten für Isotopenspezies gewonnen werden. Genügend viele Rotationskonstanten lassen eine Anpassung der Strukturparameter zu. Der Einsatz leistungsfähiger Großrechner ermöglicht neben den genannten experimentellen Methoden die Bestimmung von Molekülstrukturen mit ab initio Rechnungen.

II. Allgemeiner Teil

1. Theorie der Elektronenbeugung [6, 7]

1.1 Die Streuintensität von Elektronenstrahlen am starren Molekül.

Die Bestimmung einer Molekülstruktur mit Elektronenbeugung basiert auf der Abhängigkeit der Streuintensität von den interatomaren Abständen im Molekül. Trifft ein paraleller, monochromatischer Elektronenstrahl mit dem Impuls $p_z = \frac{h}{\lambda}$ auf ein ruhendes Teilchen, so wird er dort gestreut. Schließt man eine inelastische Streuung aus, so läßt sich die Gesamtwellenfunktion des Elektrons als Überlagerung einer planaren Welle mit einer Kugelwelle beschreiben, deren Ursprung im Streuzentrum liegt:

$$\psi(r,\theta) \simeq e^{ikz} + \frac{1}{R} f(\theta) e^{ikR} \qquad 1$$

R... Abstand vom Streuzentrum

$f(\theta)$... Streuamplitude

$k = 2\pi/\lambda$

Die entstehende Intensitätsverteilung läßt sich am besten mit dem Wirkungsquerschnitt beschreiben : [8]

$$\sigma(\theta) = \frac{I(r,\theta)}{I} = \psi^*(r,\theta)\,\psi(r,\theta) \simeq \frac{1}{R^2} |f(\theta)|^2 \qquad 2$$

Die Streuamplitude $f(\theta)$ kann erhalten werden, wenn die zeitunabhängige Schrödingergleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)\right) = E\Psi(r,\theta) \qquad 3$$

V(r)... kugelsymmetrisches Potential des streuenden Teilchens (setzt sich additiv aus einem anziehenden Coulombpotential und dem abstoßenden Anteil der Elektronenhülle zusammen)

durch die Partialwellenmethode [9] gelöst wird, d. h. die Schrödingergleichung wird in einen r- und θ- abhängigen Teil separiert. Man erhält:

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik}\sum_{\ell}(2\ell+1)\,(e^{2i\delta_\ell}-1)\,P_\ell(\cos\theta) \qquad 4$$

ℓ...Quantenzahl

$P_\ell(\cos\theta)$... Legendre Polynom

δ_ℓ... (Phase der ℓ-ten Partialwelle)

Allgemein verwendet man die Streuamplitude in der Form : [10]

$$f(\theta) = |f(\theta)|\, e^{i\eta(\theta)} \qquad 5$$

$|f(\theta)|$ stellt den Betrag und $\eta(\theta)$ die Phase der Streuamplitude dar. Die Streuphase hängt von der Kernladungszahl der Atome sowie der Geschwindigkeit des einfallenden Elektrons ab.

Nach der Methode der 1. Born'schen Näherung ergibt sich für die Streuamplitude : [9]

$$f(\theta) = -\frac{2me}{\hbar^2}\,\frac{z-F(s)}{s^2} \qquad 6$$

z... Kernladungszahl

$F(s)$... Einfluß der Elektronen auf die Streuamplitude

s... Streuparameter, der den Streuwinkel θ und die Wellenlänge des Elektronenstrahls beinhaltet:

$$s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\frac{\theta}{2} \qquad 7$$

Um die Intensitätsverteilung I_{tot} zu erhalten, summiert man über alle Kugelwellen, die von den einzelnen Atomen ausgehen. Folgende Voraussetzungen werden gemacht:

i. Die einzelnen Moleküle streuen unabhängig voneinander, d. h. die gesamte Streuintensität ist proportional der gestreuten Intensität eines beliebigen Moleküls.

ii. Die Atome besitzen auch im Molekül eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung. Streuamplitude und Streuphase sind somit für ein bestimmtes Atom, unabhängig von der jeweiligen Bindung, gleich. Mehrere Arbeiten demonstrieren, daß der hierbei gemachte Fehler vernachlässigbar klein ist. [11, 12, 13]

iii. Es wird über jede beliebige Orientierung zum einfallenden Elektronenstrahl integriert.

Durch Summation der Streuamplituden der einzelnen Atome, Mittelung über alle Raumlagen des Moleküls und Quadrierung der Gesamtamplitude, erhält man somit unter Berücksichtigung der inelastischen Streuung folgenden Ausdruck für die Streuintensität:

$$I_{tot} = \frac{K}{R^2}\left\{\sum_{i=1}^{n} |f_i(s)|^2 + \frac{S_i(s)}{s^4}\right.$$

$$\left. + \sum_{i\neq j}\sum |f_i(s)|\,|f_j(s)| \cos(\eta_i(s) - \eta_j(s)) \frac{\sin(sr_{ij})}{sr_{ij}}\right\} \qquad 8$$

K... Proportionalitätskonstante

n... Anzahl der Atome in Molekül

R... Abstand des Detektors vom Streuzentrum

$|f_i(s)|$... Betrag der atomaren Streuamplitude des i-ten Atoms

$\eta_i(s)$... Phase der atomaren Streuamplitude des i-ten Atoms

r_{ij}... Abstand zwischen dem i-ten und j-ten Atom

$S_i(s)$... inelastischer Streuquerschnitt für das i-te Atom

Die ersten zwei Summanden beinhalten die elastische und inelastische atomare Streuintensität $I_{at}(s)$, der dritte Term beschreibt die Interferenz der Elektronenwelle, die durch Streuung an den verschiedenen Atomen entstanden ist.

1.2 Effekte der innermolekularen Bewegungen

An erster Stelle seien hier die Molekülschwingungen genannt. Eine Unterteilung in Klein- und Großamplitudenbewegungen ist oft nötig, um die Elektronenbeugung sinnvoll auszuwerten. Kleinamplitudenschwingungen sind z. B. Valenzschwingungen, dagegen können Rotationen um Einfachbindungen, Pseudorotationen und Knickschwingungen Großamplitudenbewegungen sein. [14]

1.3 Kleinamplitudenschwingungen

Aufgrund den Molekülschwingungen sieht jedes einfallende Elektron einen etwas verschiedenen innermolekularen Abstand. Berücksichtigt man diese Schwingungen als harmonische Normalschwingungen oder als Überlagerung solcher (Einem genaueren Ansatz entspräche die Annahme

einer anharmonischen Schwingung mit einem Morsepotential [15, 16] und nähert weiter für jedes Atompaar i-j den Abstand r_{ij} mit einer Gaußverteilung an

$$P_{ij} = (\pi \ell^2_{ij})^{-1/2} * e^{-(r-r_{ij})^2/2\ell^2_{ij}} \qquad 9$$

ℓ^2_{ij}... mittleres Schwingungsamplitudenquadrat (mittlere quadratische Abweichung vom Gleichgewichtsabstand r^e_{ij} der Kerne i und j)

so muß in Gleichung 8 über r integriert werden, wobei jeder Wert von $r = r_{ij} + \Delta$ mit der Wahrscheinlichkeitsverteilung $P_{ij}(r)$ gewichtet ist, d. h. $\sin(sr_{ij})/sr_{ij}$ muß durch

$$\int_0^\infty P_{ij}(r) \; \frac{\sin(sr_{ij})}{sr_{ij}} \, dr \qquad 10$$

ersetzt werden

Beim Lösen des Integrals erhält man für die totale Streuintensität:

$$I_{tot}(s) = \frac{K}{R^2} \{ \sum_{i=1}^{n} |f_i(s)|^2 + \frac{S_i(s)}{s^4} \qquad 11$$

$$+ \sum_{i}^{n} \sum_{j \neq i}^{n} |f_i(s)| \; |f_j(s)| \cos(\eta_i(s) - \eta_j(s)) \; \frac{\sin(sr_{ij})}{sr_{ij}} \; e^{-\ell^2_{ij} s^2/2} \}$$

Mit Gleichung 11 erhält man den r_a- Abstand. Unter Verwendung der Schwingungsamplituden kann daraus der r_g- Wert (thermisches Mittel), bei Kenntnis des Asymmetrieparameters auch der r_e-Wert (Gleichgewichtsabstand) ermittelt werden.

$$r_g = r_a + \ell^2/r = r_e + 3a\ell^2/2 \qquad 12$$

a... Asymmetrieparameter

Ein weiterer Effekt der Molekülschwingung ist der sogenannte "shrinkage effect". [17] Bei einem linearen Molekül verursacht eine Schwingung senkrecht zur Achse, daß der Abstand zweier nicht gebundener Atome kleiner ist wie die Summe der entsprechenden Bindungsabstände, d. h. es erscheint gewinkelt. Dadurch erhält jeder Winkel, der nicht aus Symmetriegründen bekannt ist, bei der Berechnung aus den einzelnen Abständen einen systematischen Fehler. Bei Großamplitudenschwingungen (niedrige Frequenz, große Amplitude) muß dieser Effekt berücksichtigt werden.

1.4 Großamplitudenschwingungen am Beispiel der inneren Rotation um Einfachbindungen mit einem CF_3 - Rotator.

Das Potential einer Großamplitudenbewegung in Abhängigkeit vom Torsionswinkel τ ist periodisch und kann in einer Fourierreihe entwickelt werden:

$$V_\tau = \frac{V_i}{2}(1-\cos(i\tau)) + \frac{V_{2i}}{2}(1-\cos(2i\tau)) \qquad 13$$

V_{2i} ist meist vernachlässigbar klein, d. h. V_i stellt die Potentialbarriere zwischen zwei aquivalenten Konformeren (2 staggered Positionen, die durch Drehung um 120^o ineinander übergehen) dar. Für ein CF_3- Rotator ist i = 3 und die Potentialfunktion besteht aus jeweils 3 aquivalenten Potential-Minima und Maxima. Für V gilt:

$$V(\tau) = \frac{V_3}{2} (1-\cos(3\tau)) \qquad 14$$

Ein Molekül kann in der Gasphase, aufgrund einer gehinderten inneren Rotation, im thermischen Gleichgewicht verschiedene Konformationen annehmen (z.B. 3 Minimapositionen). Die Zusammmensetzung wird durch die Potentialbarriere bestimmt. Jede Konformation führt dabei eine Torsionsschwingung um ihre Gleichgewichtslage aus. Dies führt zu unterschiedlichen Werten für torsionsabhängige Abstände und somit zu einer Änderung der Streuintensität. Die Verteilungsfunktion $P_{ij}(r)$ aus Gleichung 9 genügt für diese Bewegungen nicht mehr, da sie nur Kleinamplitudenschwingungen für die Wahrscheinlichkeitsverteilung des Abstandes berücksichtigt. Für Großamplitudenschwingungen muß eine neue Verteilungsfunktion P(r) definiert werden, die neben den Gerüstschwingungen auch den Beitrag der Großamplitudenbewegung berücksichtigt. Unter der Voraussetzung, daß die innere Rotation von den Gerüstschwingungen abtrennbar ist, gilt für die Verteilungsfunktion eines torsionsabhängigen Abstandes:

$$P(r) = \int P_{fr}(r, \tau)\, P(\tau)\, d\tau \qquad 15$$

$P_{fr}(r,\tau)$... bezieht sich auf die Gerüstschwingungen und stellt die Verteilungsfunktion für die torsionsabhängigen interatomaren Abstände einer hypothetischen Konformation mit einem festen Wert für τ dar.

$P(\tau)$... Verteilungsfunktion für τ (angenähert durch die klassische Boltzmannverteilung).

$$P(\tau) = N\, e^{-V(\tau)/RT} \qquad 16$$

$V(\tau)$... aus Gleichung 13

Aus der Kenntnis der Abstandsverteilung, die von der inneren Rotation abhängig ist, können Informationen über die Potentialbarriere erhalten werden. Ist die Potentialbarriere niedrig oder gleich null (freie Torsion), so treten Konformationen mit allen möglichen Winkeln τ auf. Für die Verteilungsfunktion gilt Gleichung 15. Praktisch wird dies durch die Bildung der Summe über alle P_{fr}-Funktionen für Konformationen mit bestimmten Winkeln τ im Bereich von $0 - 360^{0}$ ausgeführt. Die Gewichtungsfunktion (Gleichung 16) ist für die freie Rotation eine Konstante, in allen anderen Fällen wird sie durch die Potentialfunktion $V(\tau)$ bestimmt. Für die Bestimmung von $P_{fr}(r, \tau)$ der jeweiligen Konformation, müssen die Beiträge der Torsionsschwingung zur Gesamtschwingungsamplitude für torsionsabhängige Abstände bekannt sein. Eine Möglichkeit die mittleren Schwingungsamplituden der Gerüstschwingung in Abhängigkeit vom Torsionswinkel zu bestimmen, liefert die Normalkoordinatenanalyse. Cyvin et al.[18] bestimmten den Beitrag der Gerüstschwingungsamplitude für einen torsionsabhängigen Abstand einer Konformation, aus seiner Gesamtschwingungsamplitude, indem sie den Beitrag der Torsionsschwingung null setzten, d. h. für die Torsionskraftkonstante wird ein unendlich hoher Wert angenommen.[19] Für jede mögliche Konformation sind dabei die gleichen Kraftkonstanten einzusetzen. Sind die Gerüstschwingungen nach der beschriebenen Methode für alle Konformationen bekannt, läßt sich die theoretische M(s) Funktion (Siehe Seite 11) unter Annahme eines Wertes für die Potentialbarriere berechnen. Die

Potentialbarriere kann durch Anpassungsrechnungen bestimmt werden.

1.5 Bestimmung der Molekülparameter aus der Intensitätsfunktion.

Zur Strukturbestimmung eines Moleküls vergleicht man die molekulare Streuintensität mit der berechneten Intensität für das entsprechende Modell. Man vergleicht jedoch nicht I_{mol}^{exp} und I_{mol}^{theo} direkt, sondern man führt die modifizierte molekulare Intensitätsfunktion ein:

$$s\,M^{theo}(s) = s\,(I_{tot}-I_{at})/I_{at} = s\,I_{mol}/I_{at} \qquad 17$$

Ein Vergleich mit Gleichung 11 gibt:

$$s\,M^{theo}(s) = \frac{\sum_i \sum_{j\neq i} |f_i(s)|\;|f_j(s)|\cos(\eta_i(s)-\eta_j(s))}{\sum_i \left(|f_i(s)|^2 + \frac{S_i(s)}{s^4}\right)} \;*$$

$$* \int_0^\infty \frac{\sin(sr_{ij})}{sr_{ij}}\,P_{ij}(r)\,dr \qquad 18$$

Die Einführung von s M(s) ist sehr sinnvoll, weil dadurch der steile Intensitätsabfall von $I_{at}(s)$ unterdrückt wird. s M(s) ist eine um Null oszillierende Funktion und wird im Programm Elektronenbeugung berechnet. Für Moleküle mit einer freien oder behinderten Torsion d. h. Großamplitudenschwingungen i.a. benützt man das Programm EBROT. Die Berechnung der theoretischen Intensitätsfunktion

M(s) setzt sich im Programm EBROT aus der Summe $M(s,\tau)$ Funktionen für verschiedene Konformationen zusammen. Für das Beispiel einer Torsion mit einem V_3- Potential gilt:

$$M(s) = \sum_{i=1}^{n} N\, e^{-V_3(1-\cos 3\tau_i)/2RT}\, M(s,\tau_i) \qquad 19$$

n... Zahl der Konformeren

Zum Beispiel kann die gesammte innere Rotation um 360^o, aus 5 Konformeren (τ = 0, 15, 30, 45, 60^o) zusammengesetzt werden, da die Potentialfunktion $V(\tau)$ für eine CF_3 - Gruppe periodisch ist und eine dreifache Symmetrie besitzt. Eine Drehung um $\tau = 60^o$ führt eine staggered Konformation in eine eclipsed Position über.

Die experimentelle modifizierte molekulare Intensitätsfunktion $s\,M(s)^{exp}$ unterscheidet sich nun von Gleichung 17, da I_{tot}^{exp} außer I_{at}^{exp} und I_{mol}^{exp} noch folgende Größen enthält:

$I_{stör}^{exp}(s)$: Zusammenfassung aller Streuungen, die nicht vom Molekül herrühren d. h. apparative Streuung am Sektor, Tubus u. s. w., Mehrfachstreuung oder Streuung an Restgasen.

k(s): Der steile Intensitätsabfall von I_{at} hat einen großen Intensitätsunterschied der Streuung im inneren und äußeren Randbereich der Platte zur Folge, sodaß die Photoplatte beide Intensitätsstärken nicht registrieren kann. Zum Intensitätsausgleich nimmt man einen rotierenden Sektor über der Platte, dessen Öffnung ungefähr die Funktion

$$k(s) = \text{const.}\ s^3$$ erfüllt.

Die Sektorfunktion wird durch eine Eichbeugung an Argon bestimmt. Die von der Photoplatte registrierte Gesamtintensität erhält die Form:

$$I_{tot}^{exp} = k(s)\ (I_{mol}^{exp}(s) + I_{at}^{exp}(s) + I_{stör}^{exp}(s)) \qquad 20$$

$I_{at}^{exp}(s)$ und $I_{stör}^{exp}(s)$ werden zu einem Term I_{Unt}^{exp} zusammengefaßt. Zur weiteren Berechnung dividiert man durch die Sektorfunktion k(s). Wegen des starken Intensitätsabfalls multipliziert man mit s^3 und dividiert durch eine empirisch ermittelte Funktion Y(s). Faßt man alle Faktoren in einer Funktion g(s) zusammen, so gilt für die Streuintensität:

$$I_{tot}^{exp'}(s) = g(s)\ I_{mol}^{exp}(s) + g(s)\ I_{Unt}^{exp}(s) \qquad 21$$

Für die experimentelle modifizierte molekulare Intensitätsfunktion erhält man nun:

$$s\ M(s)^{exp} = s\ \frac{I_{tot}^{exp'}(s) - g(s)\ I_{Unt}^{exp}(s)}{g(s)\ I_{Unt}^{exp}(s)}$$

$$= s\ \frac{I_{mol}^{exp}(s)}{I_{Unt}^{exp}(s)} \qquad 22$$

$I_{Unt}^{exp}(s)$ wird graphisch ermittelt. Die Funktionen $s\ M(s)^{exp}$ aus Glei-

chung 22 und s M(s)^{theo} aus Gleichung 18 können direkt miteinander verglichen werden. Um aus der Intensitätsverteilumg $I_{tot}^{exp}(s)$ bzw. s M(s)^{exp} Strukturinformationen über die Abstände r_{ij} im Molekül zu erhalten, muß man eine Transformation vom reziproken s- Raum [Å^{-1}] in den r- Raum [Å] durchführen. Durch Anwendung einer Fourier- Sinus-Transformation auf s M(s) erhält man die Radialverteilungsfunktion:[20]

$$RVF(r) = \int_0^\infty s\,M(s)\sin(sr)ds \qquad 23$$

In 1. Born'scher Näherung und mit der Vereinfachung

$$\frac{z_i - F_i(s)}{s^2} \approx \frac{z_i}{s^2}$$

erhält man aus Gleichung 23

$$RVF(r) = \sum_{i \neq j} \sum \frac{z_i z_j}{\sum_{k=1}^{n} z_k^2} P_{ij}(r) \qquad 24$$

$P_{ij}(r)$... Abstandsverteilung beim schwingenden Molekül

Jedes Atompaar (i-j) des Moleküls verursacht also in harmonischer Näherung eine Gaußkurve in der Radialverteilungsfunktion, die beim mittleren Abstand r_{ij} ihr Maximum annimmt und deren Halbwertsbreite ein Maß für die Schwingungsamplitude ℓ_{ij} ist. Die Radialverteilungsfunktion ist in dieser Näherung die Summe aller Abstandsverteilungen P_{ij}, wobei jede Gaußkurve mit dem zugehörigen $z_i z_j / r_{ij}$ gewichtet ist. Bei anharmonischen Potentialen (Morsepotential) sind die Gaußkurven leicht verzerrt. Um den Beitrag des Integranden in Gleichung 23 für $s > s_{max}$ vernachlässigbar klein zu machen, führt man einen künstlichen Dämpfungsfaktor $\exp(-\gamma^2 s^2)$ ein [7], so erhält man:

$$RVF'(r) = \int_0^{s_{max}} s\, M(s) e^{-\gamma^2 s^2} \sin(sr)\, ds \qquad 25$$

Der Dämpfungsfaktor bewirkt eine Verbreiterung der Gaußkurven und damit eine künstliche Vergrößerung der tatsächlichen Schwingungsamplituden, wodurch etwas an Auflösung verloren geht. Der fehlende Bereich in der experimentellen s M(s) - Funktion von s = 0 bis $s = s_{min}$ wird durch die für ein Molekülmodell nach Gleichung 18 berechnete theoretische modifizierte molekulare Intensitätsfunktion ergänzt. Somit gilt für die experimentelle Radialverteilungsfunktion:

$$RVF^{exp}(r) = \int_0^{s_{min}} s\, M^{theo}(s)\, e^{-\gamma^2 s^2} \sin(sr)\, ds + \int_{s_{min}}^{s_{max}} s\, M^{exp}(s)\, e^{-\gamma^2 s^2} \sin(sr)\, ds \qquad 26$$

2. Theoretische Grundlagen der ab initio Rechnungen.[21]

Mit Hilfe von ab initio Rechnungen ist es möglich, Eigenschaften von Molekülen z. B. Gleichgewichtsstruktur (r_e - Struktur), Kraftkonstanten, vibronische Zustände (Schwingungszustände) oder Bindungsenergien aufgrund von theoretischen Berechnungen zu bestimmen. Im Gegensatz zu den semi-empirischen Methoden (CNDO, MNDO) werden dabei keine experimentellen Daten verwendet. Die wesentlichen Methoden zur Abschätzung von Eigenwerten und zur Berechnung von approximativen Eigenfunktionen molekularer Hamiltonoperatoren beruhen auf dem Variationsprinzip, das eine obere Schranke für die Energie liefert. Zunächst entwickelt man die Zustandsfunktion eines N - Elektronensystems nach Slaterdeterminanten d. h. man muß optimale Entwicklungskoeffizienten und optimale Molekülorbitale für Determinanten bestimmen. Beschränkt man sich auf eine Ein - Determinantennäherung, dann werden optimale Molekülorbitale durch ein Hartree - Fock - Verfahren berechnet. Die gesuchten Molekülorbitale werden nach einer festen vorgegebenen Orbitalbasis entwickelt und man bestimmt die Entwicklungskoeffizienten so, daß sie den Hartree - Fock - Gleichungen genügen. Dieses Verfahren wurde erstmals von C. C. J. Roothaan [22] systematisch dargestellt. Für den Born - Oppenheimer - Hamilton - Operator $\hat{H}$ gilt für ein N - Elektronensystem:

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^{N} \hat{H}_j + \sum_{j<k}^{N} \sum \hat{H}_{jk} ,$$

$$\hat{H}_j = -\tfrac{1}{2} \Delta_j + U(\vec{q}_j) , \qquad 27$$

$$U(\vec{q}_j) = -\sum_{\alpha=1}^{K} \frac{Z_\alpha}{|\vec{q}_j - \vec{R}_\alpha|} ,$$

R_α... Ort des α - ten Kerns

Z_α... Ladung von α

und $\hat{H}_{jk} = \frac{1}{|\vec{q}_j - \vec{q}_k|}$, (in dimensionfreien, atomaren Einheiten)

Der Erwartungswert von $\hat{H}$ bezüglich einer Slaterdeterminante

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{\varphi_1 \otimes \varphi_2 \otimes \ldots \otimes \varphi_N\} \qquad 28$$

von orthonormierten Orbitalen $(\varphi_i|\varphi_j) = \delta_{ij}$, $i,j = 1,2,\ldots,N$, 29

ist gegeben durch

$$\begin{aligned}\langle\Phi|\hat{H}\Phi\rangle &= E[\varphi_1,\ldots,\varphi_N] \\ &= \sum_{k=1}^{N} (\varphi_k|\hat{h}^0\varphi_k) + \tfrac{1}{2}\sum_{k=1}^{N}\sum_{\ell=1}^{N}\{(\varphi_k,\varphi_\ell|\varphi_k,\varphi_\ell)-(\varphi_k,\varphi_\ell|\varphi_\ell,\varphi_k)\} \qquad 30\end{aligned}$$

mit

$$(\varphi_k|\hat{h}^0\varphi_k) = \sum_m \int_{\mathbb{R}^3} d^3q\, \varphi_k^*(\vec{q},m)\{\hat{h}^0\varphi_k\}(\vec{q},m) \qquad 31$$

$$\hat{h}^0 = -\tfrac{1}{2}\Delta_q + U(\vec{q}) ,$$

und

$$(\varphi_r,\varphi_s|\varphi_u,\varphi_v) = \sum_m\sum_{m'}\int d^3q \int d^3q' \frac{\varphi_r^*(\vec{q},m)\varphi_s^*(\vec{q}',m')\varphi_u(\vec{q},m)\varphi_v(\vec{q}',m')}{|\vec{q}-\vec{q}'|} . \qquad 32$$

Um nun die energetisch beste Slaterdeterminante zu berechnen, entwickelt man die Orbitale φ_k nach einer festen, i. a. nicht orthogonalen Basis $\{\chi_i\}$

$$\varphi_k = \sum_{i=1}^{M} d_{ki}\chi_i , \quad d_{ki} \in \mathbb{C}. \text{ (Basis } M < \infty \text{ Orbitale)} \qquad 33$$

Mit dieser Basis erhält man durch Einsetzen den Erwartungswert für $\hat{H}$

$$\begin{aligned}\langle\Phi|\hat{H}\Phi\rangle &= \sum_k \sum_{i,j} d_{ki}^* d_{kj} (\chi_i|\hat{h}^0\chi_j) \\ &+ \sum_{k,\ell}\sum_{i,j}\sum_{u,v} d_{ki}^* d_{kj} d_{\ell u}^* d_{\ell v}\{(\chi_i,\chi_u|\chi_j,\chi_v)-(\chi_i,\chi_u|\chi_v,\chi_j)\}. \qquad 34\end{aligned}$$

Dieser Ausdruck soll minimal werden, wobei die Orthonormalität der φ_k

$$(\varphi_k \varphi_\ell) = \sum_{i,j=1}^{M} d^*_{ki} d_{\ell j} S_{ij} = \delta_{k\ell} \quad , \qquad 35$$

$$S_{ij} \stackrel{def}{=} (\chi_j | \chi_j) = S^*_{ji} \quad ,$$

als Nebenbedingung einzuhalten ist. Im Hilbertraum ist eine derartige Extremalitätsbedingung erfüllt, wenn die Ableitungen nach den d_{ki} bzw. d^*_{ki} verschwinden. Die Nebenbedingung wird durch Lagrange - Multiplikatoren $\overline{\varepsilon}_{k\ell}$ einbezogen. Damit ergibt sich für die Extremalbedingung:

$$\frac{\partial}{\partial d^*_{rs}} \{\langle\Phi|H\Phi\rangle - \sum_{k,\ell} \sum_{i,j} d^*_{ki} d_{\ell j} S_{ij} \overline{\varepsilon}_{k\ell}\} = 0 \qquad 36$$

$r = 1, \ldots, N. \qquad s = 1, 2, \ldots, M.$

($\sum_i d_{ki} d_{\ell j}$: Elemente der Dichtematrix)

Wenn man die Ableitungen ausführt und die selbstadjungierte Matrix der Lagrange - Multiplikatoren durch eine unitäre Transformation $U : U^{-1} = U^*$; $U = (u_{\alpha\beta})$; $\alpha, \beta = 1, \ldots, M$; auf Diagonalform bringt, $\sum_{\alpha,\beta} u^*_{\alpha r} \overline{\varepsilon}_{\alpha\beta} u_{\beta\ell} = \varepsilon_{r\ell} \delta_{r\ell} \stackrel{def}{=} \varepsilon_r \delta_{r\ell}$ 37, erhält man die Hartree - Fock - Roothaan - Gleichung:

$$\sum_{s=1}^{M} c_{rs} (\chi_t | \hat{h}^0 \chi_s) + \sum_{\ell=1}^{N} \sum_{u,v=1}^{M} c^*_{\ell u} c_{\ell v} \{(\chi_t, \chi_u | \chi_s, \chi_v) - (\chi_t, \chi_u | \chi_v, \chi_s)\} - \varepsilon_r S_{ts}) = 0 \qquad 38$$

mit $c_{rs} = \sum_\gamma u^*_{\gamma r} d_{\gamma s}$.

Für $M \to \infty$ ist dies gerade die Matrixdarstellung der Hartree - Fock - Gleichung:

$$\hat{h}^{HF} \varphi_r = \varepsilon_r \varphi_r \qquad 39$$

$$\hat{h}^{HF} = \hat{h}^0 + \hat{j} - \hat{k}$$

$\hat{j}$ ... Operator der Coulomb - Wechselwirkung

$\hat{k}$ ... Operator der Austausch - Wechselwirkung

$\hat{h}^o$ ... Core - Hamilton - Operator

In Matrixschreibweise lauten die Roothaan - Gleichungen:

$$Fc_r = \varepsilon_r S c_r \qquad 40$$

wobei $F = (F_{ts})$; $F_{ts} = (X_t|\hat{h}^{HF}|X_s)$, die Matrixdarstellung des Fock - Operators $\hat{h}^{HF}$, $S = (S_{ts})$, $S_{ts} = (X_t|X_s)$ die sogenannte Überlappungsmatrix und c_r der Koeffizientenvektor $(c_{r1}, c_{r2}, \ldots, c_{rM})$ ist. Die Roothaangleichungen sind ein verallgemeinertes Matrixeigenwertproblem, die nun iterativ gelöst werden müssen, da der Fock - Operator die Koeffizienten c_{rs} selbst enthält. Mit angenommenen Koeffizienten erhält man eine Fock - Matrix und daraus Energieeigenwerte ε_r nach Gleichung 40. Über die Roothaangleichungen kommt man zu verbesserten Koeffizienten, die man wieder in die Fock - Matrix einsetzt. Das Verfahren wird bis zur Konvergenz durchgeführt.

Die N energetisch tiefsten Eigenvektoren des Roothaan - Fock - Operators dienen als Näherung für die besetzten Hartree - Fock - Orbitale. Sie werden für die Konstruktion einer Slaterdeterminante benützt, welche die Hartree - Fock - Slaterdeterminante des Grundzustandes approximiert. Die M - N unbesetzten virtuellen Eigenfunktionen werden verwendet, um weitere Slaterdeterminanten für CI - Rechnungen (configuration - interaction) oder für die Approximation angeregter Zustände zu konstruieren.

Nach Pulay [23, 24] läßt sich die Kraft, die auf ein beliebiges Atom im Molekül wirkt folgendermaßen berechnen:

$$f_i = -\frac{dE}{dq_i} = -\left(\Phi \mid \frac{\delta \hat{H}^{e\ell}}{\delta q_i} \mid \Phi\right) - 2\left(\frac{\delta \Phi}{\delta q_i} \mid \hat{H}^{e\ell} \mid \Phi\right) \qquad 41$$

Φ... sei reell

q_i ... Kernkoordinate des Kerns i

$\hat{H}^{e\ell}$ ... elektronischer Hamiltonoperator

Der erste Term in Gleichung 41 bezeichnet man als Hellmann - Feynman - Kraft 'f^{HF}'. Sie kann leicht berechnet werden, da $\delta\hat{H}^{e\ell}/\delta q_i$ ein Einelektronen - Operator ist. Der zweite Term, der die Ableitung der Wellenfunktion nach den Kernkoordinaten beschreibt, nennt man die Wellenfunktionskraft 'f^{Φ}'. Für diese Kraft f^{Φ} gilt:

$$f^{\Phi} = -\sum_{ki} d_{ki} \left(\frac{\delta\chi}{\delta q_k} \mid \hat{h}^{o} \mid \chi_i \right) - \sum_{ki} \sum_{\ell j} d_{ki} d_{\ell j} \left(2 \left(\frac{\delta\chi_k}{\delta q_k} \chi_i \mid \chi_\ell \chi_j \right) \right.$$

$$\left. - \left(\frac{\delta\chi_k}{\delta q_k} \chi_\ell \mid \chi_i \chi_j \right) \right) + \sum_{m} \left(\bar{\varepsilon}_m c_{km} \cdot c_{im} \cdot \frac{\delta S_{ki}}{\delta q_k} \right) \qquad 42$$

Zur Bestimmung der r_e - Struktur wird eine Ausgangsstruktur entsprechend den Kräften auf die Atome solange variiert, bis die Kräfte auf alle Atome gegen null gehen.

III.Experimenteller Teil

1. Perfluor - 2 - phosphapropen ($CF_3P{=}CF_2$)

Die untersuchte Probe wurde uns von Herrn Prof. Dr. J. Grobe, Anorganisch - Chemisches Institut, Universität Münster für die Strukturuntersuchung zur Verfügung gestellt.

Das aktuelle Interesse an ungesättigten Verbindungen von Elementen der zweiten und höheren Reihen des Periodensystems ist durch eine Reihe von exzellenten Übersichtsartikeln demonstriert.[25 - 28] Diese Arbeiten referieren Studien über kleine, labile Moleküle in der Gasphase und im interstellaren Raum, sowie Möglichkeiten zur präparativen Darstellung von EE' Mehrfachbindungen, die durch große Substituenten stabilisiert sind. Trotz der schnellen Expansion in beiden Forschungsbereichen während der letzten zehn Jahre, ist die Zahl der bekannten, nicht abgeschirmten Phosphaalkene sehr begrenzt. Analog der Methode von Johnson und Lovas [29] zur Darstellung von Methanimin, $HN{=}CH_2$, wurden die verwandten Spezies $HP{=}CH_2$ und die substituierten Derivate $ClP{=}CH_2$ und $HP{=}CF_2$ in der Pyrolyse von CH_3PH_2, CH_3PCl_2 und CF_3PH_2 entdeckt.[30] Diese Phosphaalkene sind wie Methanimin sehr instabile Spezies und können nicht als reine Verbindungen isoliert werden. Sie wurden unter niedrigem Druck in der Gasphase mit der Mikrowellenspektroskopie charakterisiert. Die Chemie des Phosphaalkens $CF_3P{=}CF_2$ geht bis ins Jahr 1965 zurück, als Haszeldine und Mitarbeiter es als Zwischenstufe bei der HF - Eliminierung von $(CF_3)_2PH$ postulierten.[31] Bei der Zersetzung von $(CH_3)_3M'P(CF_3)_2$ Verbindungen (M'= Si, Ge, Sn) zu $(CH_3)_3M'F$ und $(CF_3PCF_2)_x$ Polyme-

ren [32,33] und in der BF_3- katalysierten Zersetzung von $H_3SiP(CF_3)_2$ zu dem zyklischen Dimeren $(CF_3PCF_2)_2$[34] wird $CF_3P{=}CF_2$ als primäres Produkt diskutiert. Später wurde $CF_3P{=}CF_2$ durch baseninduzierte HF - Abspaltung von $(CF_3)_2PH$ hergestellt und mit NMR - Spektroskopie identifiziert.[35] Burg [36] erhielt die reine Verbindung durch Pyrolyse des cyclischen Dimeren oder Trimeren bei niedrigen Drücken. Die Substanz ist in der Gasphase bei Raumtemperatur stabil. Kürzlich wurde von J. Grobe und Mitarbeitern [37] eine einfache Synthesemethode entwickelt, in der das Phosphaalken durch Thermolyse von $(CH_3)_3SnP(CF_3)_2$ bei 10^{-3} Torr dargestellt wird. Man erhält $CF_3P{=}CF_2$ in hoher Reinheit und quantitativer Ausbeute, sodaß es möglich wurde physikalische Messungen und chemische Reaktivitäten zu untersuchen.[38 -41] Die Strukturbestimmung mit Hilfe der Elektronenbeugung wurde mit so dargestellten Proben durchgeführt.

Die Elektronenbeugungsaufnahme

Die Elektronenbeugungsaufnahmen wurden mit dem Gasdiffraktographen KD - G2 [42] der Firma Balzers AG für zwei Kameraabstände (Abstand der Photoplatte zur Gaseinlaßdüse) von 25 cm und 50 cm bei einer Beschleunigungsspannung von ca. 60 kV durchgeführt. Die Wellenlänge der gestreuten Elektronen wurde durch eine Eichbeugung an ZnO - Pulver bestimmt. Für jeden Kameraabstand wurden zwei Platten analysiert. Die experimentellen Daten sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tab. 2

Experimentelle Bedingungen für die Elektronenbeugungsaufnahme

Kameraabstand (cm)	50	25
Probentemperatur (^{o}C)	-89	-85
Düsentemperatur (^{o}C)	Raumtemperatur	Raumtemperatur
Druck in der Apparatur		
während der Messung (Torr)	10^{-5}	10^{-5}
Belichtungszeit (s)	7 - 8	25 - 35
Aufnahmeplatten	KODAK ELEKTRON IMAGE PLATES CAT 184 7433	
Elektronenwellenlänge (Å)	0.048724	0.048670
s - Bereich ($Å^{-1}$)	1.4 - 17	8 - 35

Strukturanalyse

Ein vorläufiges Strukturmodell wurde durch Analyse der Radialverteilungsfunktion erhalten und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert. Man verwendet hierzu eine diagonale Gewichtsmatrix.[43] Für die Streuamplituden und Streuphasen wurden die Werte von J. Haase [44] eingesetzt.

Abb. 1 zeigt die modifizierte molekulare Intensitätsfunktion in den Bereichen von $1.4 < s < 17$ und $8 < s < 35$ $Å^{-1}$ in Schritten von $\Delta s = 0.2$ $Å^{-1}$. Die Analyse der Radialverteilungsfunktion (Abb.2) zeigt, daß die CF_3 - Gruppe zur P=C Doppelbindung eclipsed steht, d. h. staggered zum freien Elektronenpaar des Phosphors. Für die CF_3 - Gruppe wurde C_{3v} - Symmetrie angenommen. Die Struktur von $CF_3P{=}CF_2$ ist durch neun geometrische Parameter charakterisiert: Vier

Abb. 1: Experimentelle (...) und berechnete (——) molekulare Intensitäten und Differenzen von $CF_3P=CF_2$

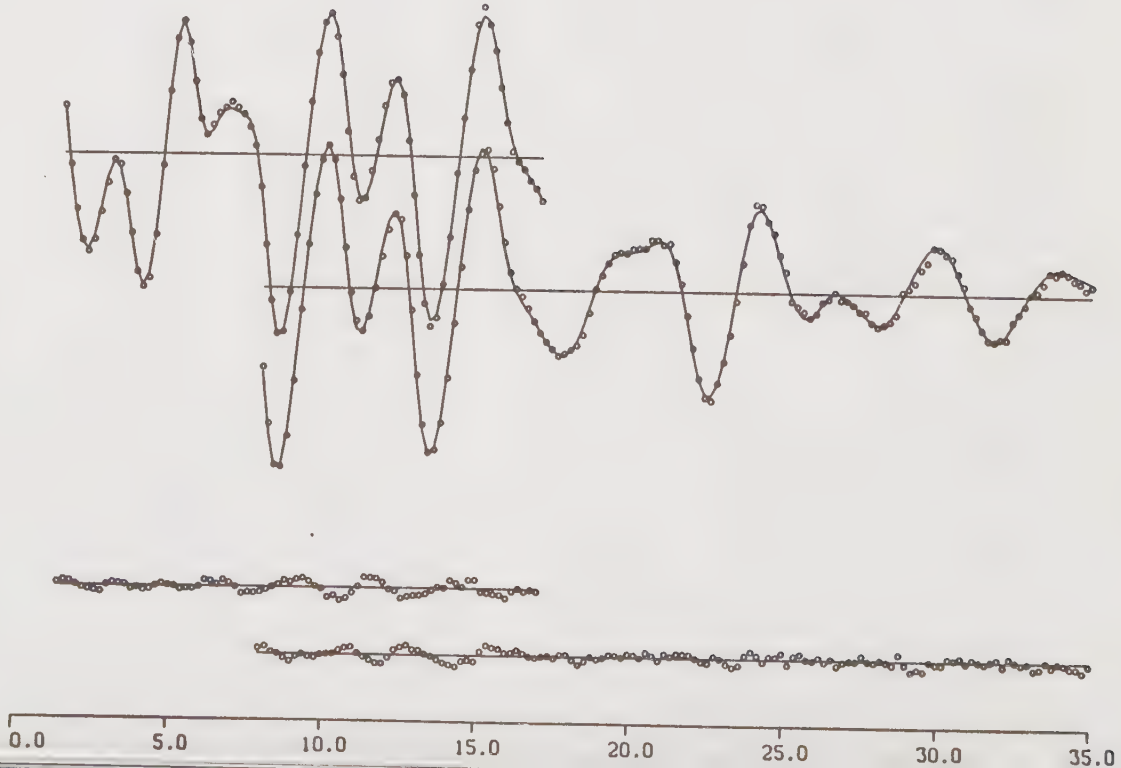
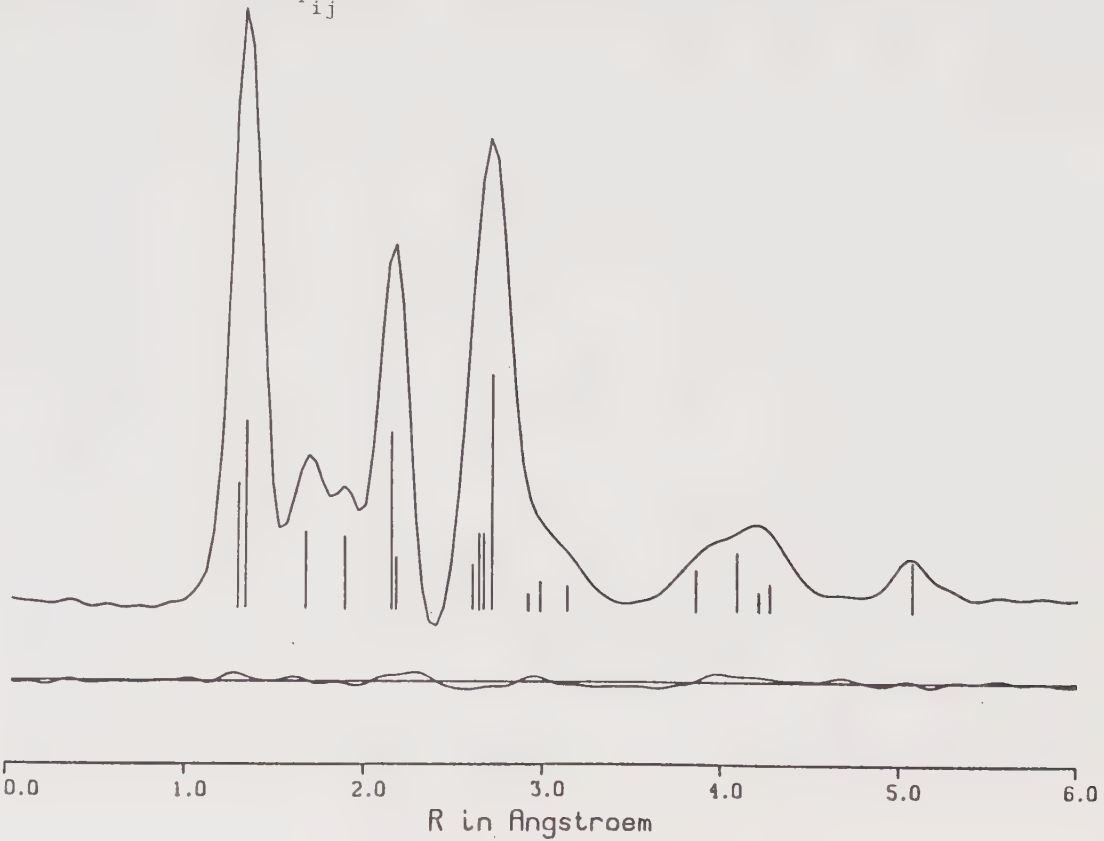


Abb. 2: Experimentelle Radialverteilungsfunktion und Differenzkurve von $CF_3P{=}CF_2$

Die vertikalen Linien zeigen die Positionen der interatomaren Abstände

mit ihren Beiträgen $\frac{z_i z_j}{r_{ij}} n_i$, n_i...Häufigkeit der interatomaren Abstände



Bindungslängen, vier Bindungswinkel und einem möglichen TILT Winkel zwischen der C_3 - Achse der CF_3 - Gruppe und der P-C Bindungsrichtung. Erste least squares Rechnungen führten zu einem Wert für diesen TILT Winkel, der kleiner als dessen Standardabweichung ($1.2^o \pm (2.1)$) war, sodaß dieser Parameter in den folgenden Anpassungen auf Null gesetzt wurde. Unter der Annahme eines starren Modells treten zwischen der experimentellen und der theoretisch berechneten Radialverteilungsfunktion kleine Differenzen im Bereich von $4.7 < r < 5.4$ Å auf. Mit einem nicht - starren Modell, das die Torsion der CF_3 - Gruppe als Großamplitudenschwingung mit einem V_3 - Potential behandelt, konnten diese Unterschiede eliminiert werden. Strukturanpassungen, mit unterschiedlichen, aber festen Werten für die Torsionsbarriere, führten zu einem optimalen Wert von $V_3 = 4.7 \pm 2.4$ kJ mol^{-1}. Die Summe der Fehlerquadrate reduzierte sich gegenüber dem starren Modell um 13%. Die $C(sp^2)$-F und $C(sp^3)$-F Bindungsabstände korrelieren stark mit der C-F - Schwingungsamplitude, die für beide Bindungstypen gleichgesetzt wurde. Ab initio Rechnungen (6 - 31 G* Basissätze) an $HN=CH_2$, $HP=CH_2$ und deren fluorierte Spezies [45] führen zu $C(sp^2)$-F Bindungslängen von 1.295 Å für $HP=CF_2$ und $FP=CF_2$ (Tab. 3 und 4). Korrigiert man diese Werte um die systematische Differenz zwischen theoretischen r_e - und experimentellen r_a - Werten durch Vergleich der berechneten und experimentell bestimmten Werte für $FN=CF_2$ [46], so schätzt man für diese $C(sp^2)$-F Bindungen einen r_a - Wert von 1.313 Å für das Phosphaalken ab. In den abschließenden least squares Analysen wurde der $C(sp^2)$-F Abstand in $CF_3P=CF_2$ auf diesem Wert festgehalten. Systematische Fehler, die diese Annahme in anderen geometrischen Parametern verursacht, werden durch eine Variation dieses Wertes um $\pm$ 0.01 Å abgeschätzt.

Tab.3: Berechnete und experimentelle geometrische Parameter (in Å und °) von $HN{=}CH_2$ und fluorierten Derivaten.

	$HN{=}CH_2$[a]	$FN{=}CH_2$	$HN{=}CF_2$	$FN{=}CF_2$[b]
N=C	1.250	1.248	1.225	1.243
	1.273(4)	-	-	1.274(6)
N-X	1.006	1.369	1.001	1.361
	1.023(20)	-	-	1.389(2)
$C\text{-}Y_{cis}$	1.085	1.075	1.303	1.281
	1.103(20)	-	-	1.300(3)
$C\text{-}Y_{trans}$	1.080	1.073	1.291	1.283
	1.081(20)	-	-	1.300(3)
XNC	111.4	109.6	112.1	108.8
	110.5(15)	-	-	107.9(2)
YCY	116.1	120.9	108.8	112.2
	116.9(3)	-	-	112.5(2)
TILT[c]	2.8	3.2	1.7	3.6
	3.6(20)	-	-	3.7(2)

[a] Experimentelle Ergebnisse sind r_0 Werte aus Lit.53

[b] Experimentelle Werte sind r_α^o Werte aus Lit.46

[c] Die CY_2 Gruppe ist zum freien Elektronenpaar des N hin getiltet.

Tab.4: Berechnete und experimentelle geometrische Parameter (in Å und °) von $HP{=}CH_2$ und fluorierten Derivaten.

	$HP{=}CH_2$ [a]	$FP{=}CH_2$ [b]	$HP{=}CF_2$ [b]	$FP{=}CF_2$
P=C	1.652	1.631	1.675	1.667
	1.673(2)	1.651	1.692	-
P-X	1.409	1.597	1.401	1.600
	1.420(6)	1.597[c]	1.412[c]	-
$C\text{-}Y_c$	1.075	1.076	1.295	1.291
	1.090(15)	1.090[c]	1.313[c]	-
$C\text{-}Y_t$	1.076	1.076	1.296	1.299
	1.090(15)	1.090[c]	1.313[c]	-
XPC	98.9	103.9	93.4	98.9
	97.4(4)	103.9	92.0[c]	-
YCY	115.3	117.0	108.8	110.6
	117.2(12)	119.0[c]	109.3	-
TILT[d]	2.8	3.4	2.4	3.1
	3.0(14)	3.4[c]	2.4	-

[a] Experimentelle Werte sind r_s/r_o Werte aus Lit.47

[b] Experimentelle Werte aus Lit.26

[c] Angenommene Werte.

[d] Die CY_2 Gruppe ist zum freien Elektronenpaar des P hin getiltet.

Die Annahmen für die Schwingungsamplituden sind in Tab. 5 ersichtlich. Sieben geometrische Parameter und elf Schwingungsamplituden wurden gleichzeitig variiert. Korrelationskoeffizienten mit Werten größer | 0.6 | sind in Tab. 6 aufgelistet und die endgültigen Ergebnisse sind in Tab. 5 zusammengefasst. Abb.3 zeigt einen Molekülplot von CF_3PCF_2.

Diskussion

Der interessanteste geometrische Parameter in $CF_3P{=}CF_2$ ist die P=C Doppelbindungslänge mit einem Wert von 1.690 (5) Å. Diese Bindung ist um 0.02 Å länger als in der Stammverbindung, $HP{=}CH_2$, deren P=C Abstand in einer Mikrowellenarbeit auf einen Wert von 1.673 (2) Å bestimmt wurde.[47] Für die partiell fluorierten Spezies, $HP{=}CF_2$ [30], und $FP{=}CH_2$ [26] wurden P=C Bindungslängen von 1.67 Å aus Rotationskonstanten abgeleitet, wobei viele andere geometrische Parameter angenommen werden mußten. Die ab initio Rechnungen zeigen jedoch eine Verkürzung der P=C Doppelbindung von 0.02 Å bei Fluorierung am Phosphor und eine Verlängerung in derselben Größenordnung bei Fluorierung am Kohlenstoff oder bei Perfluorierung. Es kann gezeigt werden, daß diese Trends in der P=C Bindung mit den experimentellen Rotationskonstanten übereinstimmen, wenn die Annahmen für die anderen geometrischen Parameter den berechneten Werten angepaßt werden.[45] So ist die Verlängerung der P=C Doppelbindung in $CF_3P{=}CF_2$ relativ zu $HP{=}CH_2$ in guter Übereinstimmung mit den vorhergesagten Trends der ab initio Rechnungen. Röntgenstrukturuntersuchungen für Phosphaalkene mit voluminösen Substituenten [25, 27, 48] zeigen P=C Bindungslängen zwischen 1.68 - 1.72 Å. Die P-C Einfachbindungslänge in $CF_3P{=}CF_2$ ist typisch für P-CF_3 - Bindungen, wie in $P(CF_3)_3$

Tab. 5: CF_3PCF_2, Ergebnisse der least squares Analysen

a) Geometrische Parameter (r_a Werte in Å und Grad).[a]

C_1-F	1.313 [b]		C_1PC_2	108.8 (8)	p_4
C_2-F	1.342 (5)	p_1	$F_1C_2F_2$	106.3 (10)	p_5
P=C	1.690 (5)	p_2	PC_1F_c	125.3 (10)	p_6
P-C	1.901 (4)	p_3	PC_1F_t	122.9 (38)	p_7

b) Interatomare Abstände und Schwingungsamplituden.[c]

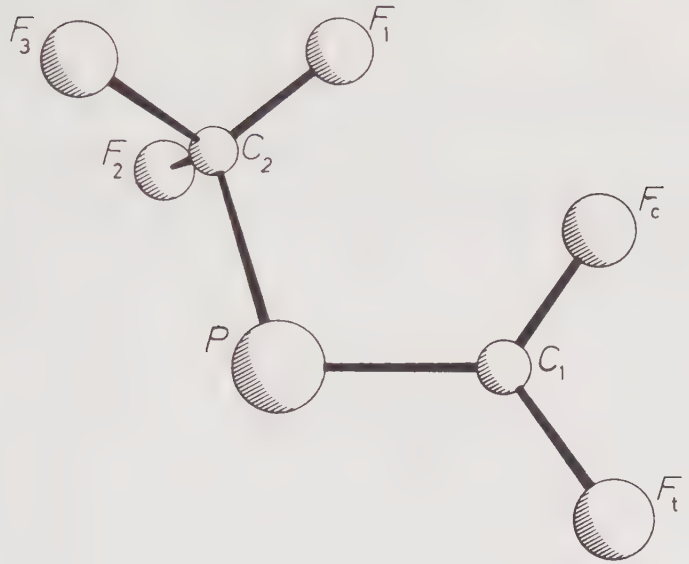
C_1-F	1.31	0.043 (2)	l_1	
C_2-F	1.34			
P=C	1.69	0.050 (9)	l_2	
P-C	1.90	0.048 (10)	l_3	
$F_1..F_2$	2.15	0.053 (9)	l_4	
$F_c..F_t$	2.17			
$F_c..F_1$	2.61	0.100 [d]		
$P..F_t$	2.64	0.074 (15)	l_5	
$P..F_c$	2.67			
$P..F_1$	2.71	0.087 (14)	l_6	
C..C	2.92	0.070 (24)	l_7	
$C_1..F_1$	2.98			
$C_2..F_c$	3.14			
$C_1..F_2$	3.85	0.069 (20)	l_8	
$F_c..F_2$	4.09	0.102 (24)	l_9	
$C_2..F_t$	4.18	0.088 (37)	l_{10}	
$F_t..F_1$	4.29			
$F_2..F_t$	5.05	0.053 (14)	l_{11}	

c) R-Faktoren

$R_{50} = 0.056$ $R_{25} = 0.093$

[a] Fehlergrenzen sind 2σ Werte und beinhalten einen systematischen Fehler aufgrund der Annahme für C_1-F, [b] nicht verfeinert in den least squares Analysen, aber mit ± 0.01 Å variiert. [c] Fehlergrenzen sind 3σ Werte, [d] nicht verfeinert.

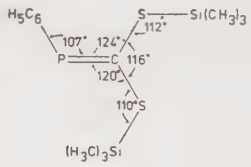
Abb. 3: Molekülplot von $CF_3P{=}CF_2$



Tab. 6: CF_3PCF_2, Korrelationskoeffizienten mit Werten größer |0.6|

p_7/p_5 = -.93	$p_5/1_6$ = -.83	$p_5/1_5$ = -.74	$p_5/1_4$ = -.92
$p_5/1_{10}$ = -.65	$p_7/1_6$ = .81	$p_7/1_5$ = .78	$p_7/1_4$ = .91
$1_6/1_4$ = .82	$1_5/1_4$ = .68	$1_4/1_{10}$ = .62	

(1.904 (7) Å [49]). Ähnlich lange P-C Bindungen wurden für Acylphosphine (1.86 - 1.89° [27]) berichtet, dagegen sind P-CH_3 Bindungen üblicherweise kürzer (1.846 (3) Å in $P(CH_3)_3$ [50]). Der C-P=C Winkel (108.8 (8)°) ist auffallend größer, als in $HP=CH_2$ (97.4 (4)° [47]) oder $ClP=CH_2$ (103.0 (7)° [51]) und kann als Konsequenz sterischer Wechselwirkungen interpretiert werden. Ein ähnlicher CPC Winkel von 106.7 (1)° wurde für (Bis-(trimethylsilylsulfano)methyliden)phenylphosphan berichtet.[48]



2. Perfluor - 2 - azapropen (CF_3NCF_2)

Die Substanz wurde uns von Herrn Dr. D. Lentz, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Freie Universität Berlin, für die Strukturbestimmung zur Verfügung gestellt.

Methanimin, CH_2=NH, ist das einfachste Molekül dieser Verbindungsklasse und wurde zuerst von Johnson und Lovas durch Pyrolyse von Methylamin dargestellt. Die Identifikation erfolgte durch sein charakteristisches Rotationsspektrum.[52, 29] Zahlreiche Arbeiten demonstrieren das Interesse an dieser Verbindung [53], die dieser Spezies eine wichtige Rolle als Zwischenstufe und Endprodukt zahlreicher chemischer Reaktionen zuschreiben. Methanimin ist eine sehr instabile Verbindung. Derivate mit elektronegativen Substituenten, wie Fluor, Chlor oder CF_3 - Gruppen sind wesentlich stabiler und so bequem experimentellen Untersuchungen zugänglich. An den Verbindungen $ClN=CCl_2$[54], $CF_3N=CHCl$[55], $CF_3N=CHF$[55] und $FN=CF_2$[46] sind Strukturuntersuchungen in der Gasphase mit Elektronenbeugungsexperimenten bekannt. Letztere Spezies wurde komplementär mikrowellenspektroskopisch charakterisiert. Im Rahmen dieser Verbindungen war es sinnvoll, die Reihe substituierter Methanimine mit der Charakterisierung von Perfluor - 2 - azapropen fortzuführen, um Struktureinflüsse diskutieren zu können. Weiterhin ist ein Vergleich zu der Phosphorverbindung, $CF_3P=CF_2$, interessant, um Substitutionseffekte innerhalb einer Hauptgruppe von der zweiten zur dritten Periode studieren zu können.

Die Elektronenbeugungsaufnahme

Experimentelle Durchführung: Siehe $CF_3P=CF_2$.

Die experimentellen Daten sind in Tabelle 7 zusammengefaßt.

Tab. 7

Experimentelle Bedingungen für die Elektronenbeugungsaufnahme

Kameraabstand (cm)	50	25
Probentemperatur (^{o}C)	-50	-50
Düsentemperatur (^{o}C)	Raumtemperatur	Raumtemperatur
Druck in der Apparatur während der Messung (Torr)	$4\ 10^{-5}$	$4\ 10^{-5}$
Belichtungszeit (s)	8 - 10	20 - 25
Aufnahmeplatten:	KODAK ELECTRON IMAGE PLATES CAT 184 7433	
Elektronenwellenlänge (Å)	0.048666	0.048703
s - Bereich ($Å^{-1}$)	1.4 - 17	8 - 35

Strukturbestimmung

Auswertung siehe $CF_3P{=}CF_2$

Abb. 4 zeigt die modifizierte molekulare Intensitätsfunktion, Abb. 5 die Radialverteilungsfunktion für $CF_3N{=}CF_2$. Im Gegensatz zum Phosphorhomologen, $CF_3P{=}CF_2$, steht hier die CF_3 - Gruppe "staggered" zur N=C Doppelbindung, d. h. eclipsed zum freien Elektronenpaar. Für die CF_3 - Gruppe wurde C_{3v} - Symmetrie mit einem möglichen TILT Winkel zwischen der C_3 - Achse der CF_3 - Gruppe und der N-C Bindungsrichtung angenommen. Ähnlich wie im $CF_3P{=}CF_2$ wurden die C(sp^2)-F Bindungslängen festgehalten, wobei dieser Wert (1.300 Å) von $FN{=}CF_2$[46] übernommen wurde. Falls beide Abstände, C(sp^3)-F und C(sp^2)-F angepaßt werden, ergeben sich aufgrund starker Korrelationen große Feh-

Abb. 4: Experimentelle (...) und berechnete (——) molekulare Intensitäten und Differenzen von $CF_3N{=}CF_2$

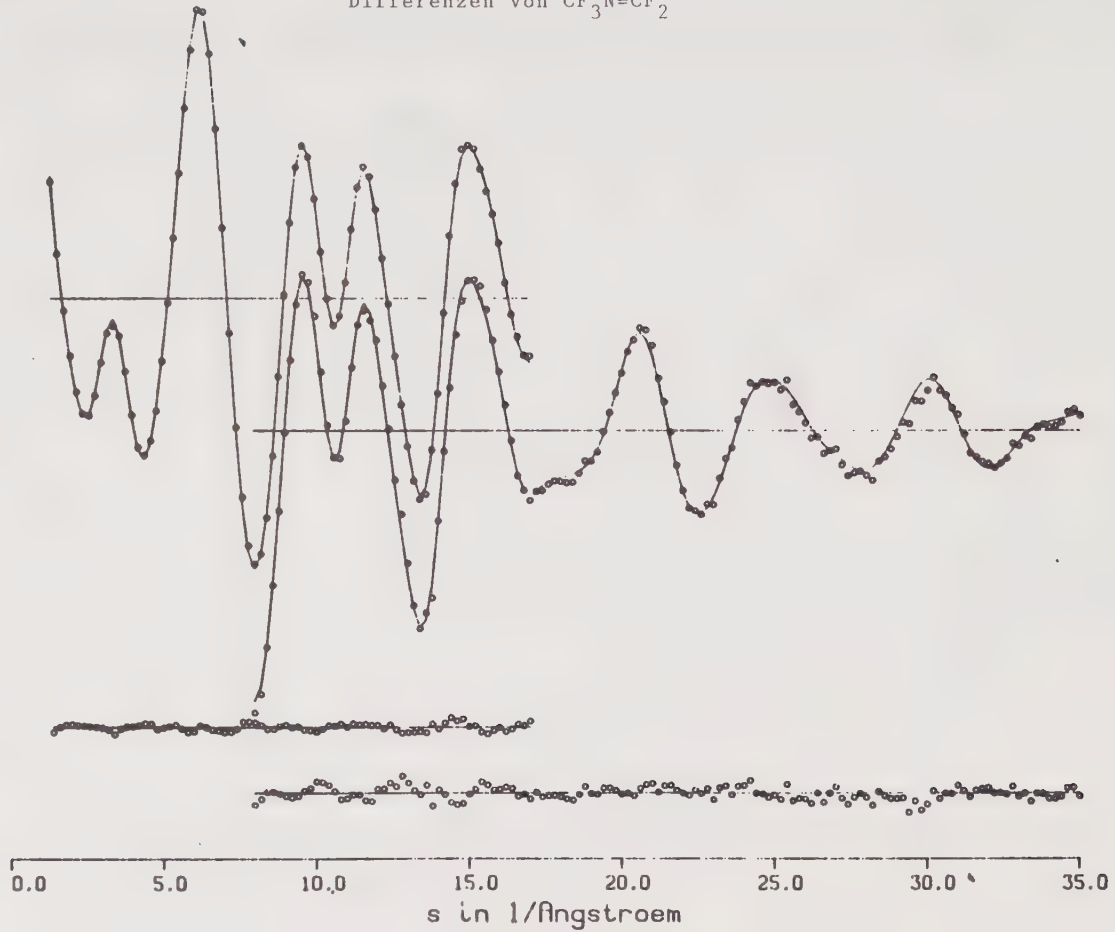
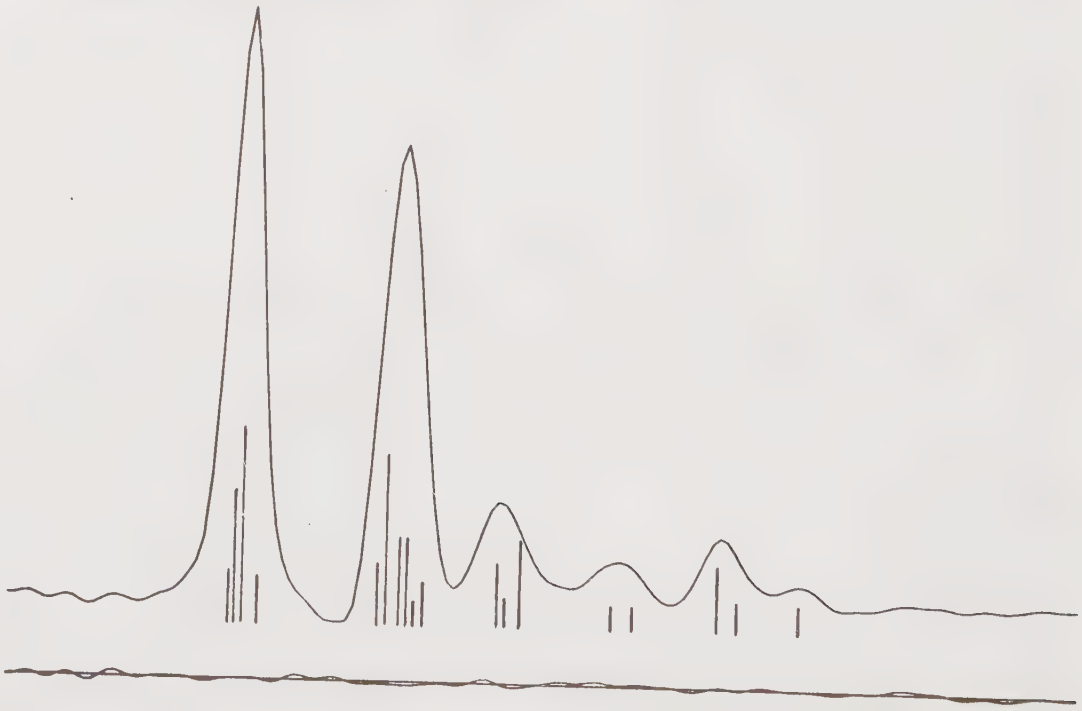
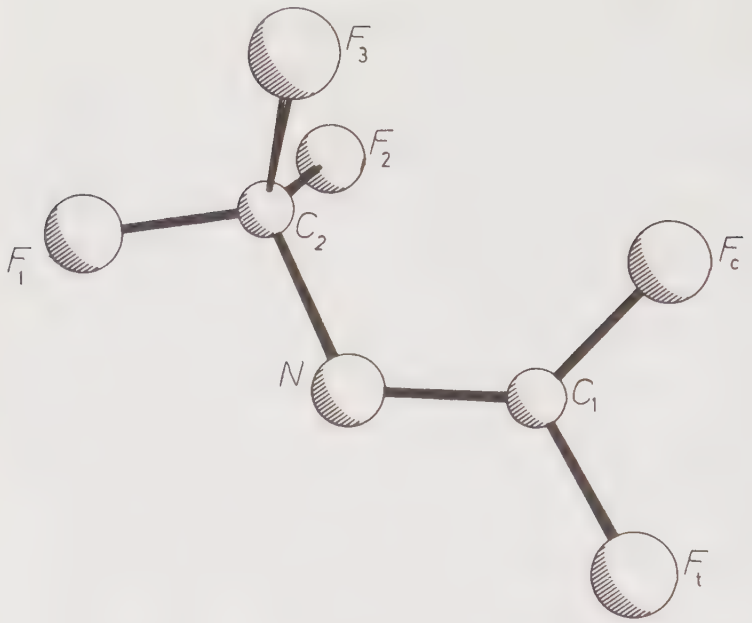


Abb. 5: Experimentelle Radialverteilungsfunktion und Differenzkurve von $CF_3N=CF_2$
Die vertikalen Linien zeigen die Positionen der interatomaren Abstände mit ihren Beiträgen $\frac{z_i z_j}{r_{ij}} n_i$, n_i...Häufigkeit der interatomaren Abstände



lergrenzen im C=N Doppel und C-N Einfachbindungsabstand (siehe Tab. 8). Der verfeinerte $C(sp^2)$-F Abstand bleibt mit 1.299 (10) Å jedoch sehr kurz. Mögliche systematische Fehler, die das Festhalten dieses Abstandes in anderen geometrischen Parametern verursacht, wurden durch eine Variation der $C(sp^2)$-F Bindungslängen um ± 0.01 Å abgeschätzt (Tab. 8). Mit obigen Annahmen wurden acht geometrische Parameter und sieben Schwingungsamplituden gleichzeitig verfeinert. Obwohl die $C(sp^2)$-F Abstände mit einem festen Wert von 1.300 Å nicht verfeinert wurden, führt die Anpassung der restlichen acht geometrischen Parameter trotzdem zu relativ starken Korrelationen (Tab. 9). Der Grund hierfür liegt in der Radialverteilungsfunktion (Abb. 5), die nur sechs gut aufgelöste Peaks zeigt. Die N=C Doppelbindung ist daher nur mit einem großen Fehler von 0.01 Å bestimmt. Korrelationen mit einem Wert größer |0.6| sind in Tab. 9 aufgelistet und Tab. 10 zeigt eine Übersicht der endgültigen Strukturdaten. Die Annahmen für die Schwingungsamplituden sind ebenfalls in Tab. 10 ersichtlich. Ein Molekülplot von $CF_3N{=}CF_2$ zeigt Abb. 6.

Abb. 6: Molekülplot von $CF_3N{=}CF_2$



Tab. 9: $CF_3N{=}CF_2$, Korrelationskoeffizienten mit Werten größer |0.6|

$p_2/p_1 = -.885$	$p_5/p_1 = .769$	$p_7/p_1 = -.734$	$l_1/p_1 = -.828$
$p_6/p_3 = .718$	$p_5/p_2 = -.760$	$p_7/p_2 = .793$	$p_8/p_2 = .637$
$l_1/p_2 = .930$	$p_4/p_5 = .798$	$p_7/p_5 = -.891$	$p_8/p_5 = -.845$
$l_2/p_5 = .753$	$l_1/p_5 = -.618$	$p_7/p_4 = -.749$	$p_8/p_4 = -.813$
$l_2/p_4 = .835$	$l_2/p_6 = -.651$	$p_8/p_7 = .906$	$l_2/p_7 = -.690$
$l_1/p_7 = .708$	$l_5/p_7 = -.640$	$l_5/p_8 = -.658$	

Tab. 10: CF_3NCF_2, Ergebnisse der least squares Analysen

a) Geometrische Parameter (r_a-Werte in Å und Grad).[a]

C_1-F	1.300[b]		$F_1C_2F_2$	108.5 (5)	p_5
C_2-F	1.328 (4)	p_1	NC_1F_c	132.2 (15)	p_6
N=C	1.269 (10)	p_2	NC_1F_t	120.0 (18)	p_7
N-C	1.419 (5)	p_3	TILT	2.5 (17)	p_8
C_1NC_2	117.3 (11)	p_4			

b) Interatomare Abstände und Schwingungsamplituden.[c]

N=C	1.27	0.042[d]				
C_1-F	1.30	}				
C_2-F	1.33	} 0.047 (5)	l_1			
N-C	1.42	}				
$F_c..F_t$	2.10	}				
$F_1..F_2$	2.15					
N..F_1	2.22					
N..F_2	2.27	} 0.049 (17)	l_2			
N..F_c	2.35					
N..F_t	2.22					
$C_1..C_2$	2.30	}				
$C_1..F_2$	2.77	0.101	(16)	l_3		
$C_2..F_c$	2.81	0.100[d]				
$F_c..F_2$	2.89	0.327	(60)	l_4		
$C_1..F_1$	3.40	} 0.097	(26)	l_5		
$C_2..F_t$	3.51	}				
$F_t..F_2$	3.98	0.099	(14)	l_6		
$F_c..F_1$	4.10	0.126[d]				
$F_t..F_1$	4.45	0.098	(25)	l_7		

c) R-Faktoren

R_{50} = 0.027 R_{25} = 0.087

[a]Fehlergrenzen sind 2σ Werte und beinhalten einen möglichen systematischen Fehler aufgrund der Annahme für C_1-F,

[b]nicht verfeinert in den least square Verfahren, aber mit ± 0.01 Å variiert. [c]Fehlergrenzen 3σ Werte, [d]nicht verfeinert.

Tab. 8

Geometrische Parameter für $CF_3N{=}CF_2$ (r_a - Werte in Å und °)[a]

C_1-F	1.290[b]	1.300[b]	1.310[b]	1.299(10)
C_2-F	1.329(3)	1.328(4)	1.325(2)	1.328(3)
N=C	1.281(12)	1.269(10)	1.261(9)	1.269(26)
N-C	1.414(4)	1.419(5)	1.422(5)	1.418(9)
C_1NC_2	116.9(12)	117.3(11)	117.7(9)	117.3(16)
$F_1C_2F_2$	108.3(6)	108.5(5)	108.7(7)	108.4(5)
NC_1F_c	131.7(17)	132.2(15)	132.0(15)	132.1(16)
NC_1F_t	119.9(19)	120.0(18)	120.5(20)	120.0(20)
Tilt	2.9(18)	2.5(17)	2.3(17)	2.5(23)

a... Fehlergrenzen sind 2σ- Werte

b... nicht angepaßt

Diskussion

Im Gegensatz zu der Phosphorverbindung, $CF_3P{=}CF_2$, ist der N=C Doppelbindungsabstand mit einem Wert von 1.269 (10) Å innerhalb der Fehlergrenzen genauso lang wie in der unsubstituierten Spezies, $HN{=}CH_2$. Der N=C Abstand von Methanimin wurde von R. Pearson und F. J. Lovas [52] mit der Mikrowellenspektroskopie auf 1.273 (4) Å bestimmt. Die N=C Bindung zeigt gegenüber der P=C Bindung ein anderes Verhalten hinsichtlich einer Substitution der Wasserstoffatome von $HN{=}CH_2$ durch elektronegative Gruppen wie CF_3 oder F. Um die Basis der verfügbaren Daten auszudehnen, wurden ab initio Rechnungen an

$HN=CH_2$, $FN=CH_2$, $HN=CF_2$ und $FN=CF_2$ durchgeführt. Dabei ergaben sich folgende Effekte [45] (siehe Tab. 3):

a) Die N=C Doppelbindung ändert sich durch Fluorsubstitution am Stickstoff kaum.
b) Die N=C Bindung verkürzt sich um 0.025 Å bei vollständiger Fluorierung der Methylengruppe.

Diese Effekte sind nicht additiv, sodaß für eine Perfluorierung des Methanimins nur eine Verkürzung um 0.007 Å vorhergesagt wird. Die berechneten r_e - Werte sind systematisch um 0.02 - 0.03 Å kürzer, als die experimentellen r_o/ r_α^o Werte von $HN=CH_2$ und $FN=CF_2$, stimmen aber innerhalb der Fehlergrenzen sehr gut überein. Ein Vergleich einzelner Strukturparameter der in Tabelle 11 aufgelisteten Verbindungen erlaubt folgende Aussagen:

Eine Substitution des H - Atoms durch ein F - Atom in der Methylengruppe sollte nach den ab initio Rechnungen zu einer N=C Bindungsverkürzung führen. Dieser Trend zeigt sich in den experimentellen Daten in der Reihenfolge von $CF_3N=CHF$ [55] nach $CF_3N=CF_2$ durch die Verkürzung der Bindung um 0.008 Å. Allerdings sind die experimentellen Werte innerhalb der Fehlergrenzen gleich und schwächen diese Aussage ab. Eindeutig wird die Bindungsverkürzung um 0.016 Å durch Perfluorierung der Methylengruppe am Beispiel von CH_2N-NCH_2 [56] und $F_2CN-NCF_2$ [57] demonstriert. Das Verhalten der N=C und P=C Doppelbindung kann durch die unterschiedlichen Elektronegativitäten des Stickstoffs und Phosphors und der daraus resultierenden Änderung der Polaritäten der Bindungen erklärt werden. Generell liegt der N=C Bindungsabstand von CF_3NCF_2 mit 1.269 (10) Å im Vergleich mit anderen Beugungsexperimenten an $ClN=CCl_2$ [54] und $CF_3N=CHCl$ [55], die N=C Bin-

Tab. 11: Geometrische Parameter für $^{X}\!\!\searrow N = C\!\!\swarrow^{Y}_{Z}$ (X = H, F, NCF_2, NCH_2, CF_3 und Y, Z = H, F)

Verbindung	N = C	N - X	C - Y	C - Z	∢XNC	∢NCY	∢NCZ	∢TILT
$HN=CH_2$ [a]	1.273 (4)	1.021 (20)	1.092 (20)	1.092 (20)	110.4 (15)	125.1 (20)	117.9 (20)	3.6 (20)
$FN=CF_2$ [b]	1.274 (6)	1.389 (2)	1.300 (3)	1.300 (3)	107.9 (2)	127.2 (2)	119.8 (2)	3.7 (2)
$CF_3N=CHF$ [c]	1.277 (7)	1.414 (7)	1.09	1.312 (10)	117.3 (9)	125	117.7 (4)	3.7 (14)
$CF_3N=CF_2$ [d]	1.269 (10)	1.419 (5)	1.300	1.300	117.3 (11)	132.2 (15)	120.0 (18)	6.1 (18)
$H_2CN-NCH_2$ [e]	1.278 (2)	1.418 (3)	1.097 (5)	1.097 (5)	111.2 (2)	118.0 (10)	118.0 (10)	
F_2N-NCF_2 [f]	1.262 (7)	1.426 (10)	1.305 (3)	1.305 (3)	112.2 (9)	127.2 (9)	122.2 (9)	2.5 (9)

[a] r_s/r_o Werte von Lit. 52, [b] r_α^o Werte von Lit. 46, [c] r_a Werte von Lit. 55, [d] r_a Werte, diese Arbeit

[e] r_a Werte von Lit. 56. [f] r_a Werte Oberhammer, H. unveröffentlicht

dungsabstände von 1.266 (5) Å und 1.277 (11) Å besitzen, im erwarteten Bereich. Die N-C Einfachbindung mit 1.419 (5) Å ist vergleichbar mit 1.426 (6) Å für $N(CF_3)_3$ [58], wohingegen N-CH_3 Bindungen länger sind, z. B. in $N(CH_3)_3$ [59] mit einem Wert von 1.458 (2) Å. Die Fluorierung der CH_3 - Gruppe führt beim Aza - propen zu einer Verkürzung der N-C - Bindung, beim Phospha - propen zu einer Verlängerung der P-C Bindung. Dieser entgegengesetzte Effekt ist eine Folge der unterschiedlichen Elektronegativitäten der Elemente Stickstoff und Phosphor. Der Bindungswinkel am Stickstoff (∢ XNC) ist vom entsprechenden Substituenten abhängig (117^o für X = CF_3, 110^o für X = H; 108^o für X = F). Die Winkel am Kohlenstoff NCY sind generell größer als die NCZ - Winkel, d. h. die Methylengruppe ist in allen Verbindungen zum freien Elektronenpaar hin getiltet.

3. Trifluormethylisocyanat (CF_3NCO).[60]

Isocyanate sind Ester der Isocyansäure, HNCO, und der erste Vertreter dieser Verbindungsklasse wurde 1848 von Wurtz synthetisiert. Kurze Zeit später erforschten so prominente Wissenschaftler des 19. Jahrhunderts, wie Hofmann und Curtius, systematisch die Chemie der Isocyanate. Obwohl viele Standardreaktionen der Isocyanate in dieser Zeit entdeckt wurden, dauerte es fast ein Jahrhundert, bis Bayer und seine Mitarbeiter 1937 erkannten, daß Diisocyanate ideale Ausgangsverbindungen zur Darstellung von Polymeren durch eine einfache Additionsreaktion sind. Die Pionierarbeit für solche Polyurethane wurde in den Laboratorien der I. G. Farbenindustrie in Leverkusen, Deutschland gemacht. Durch den Einsatz von verschiedenen Diolen gelingt es, eine große Variationsbreite von Produkten herzustellen, die von harten starren Schaumstoffen bis hin zu weichen Thermoplasten reicht. Diese Vielseitigkeit führte nach dem 2. Weltkrieg zu einem kräftigen Absatzzuwachs an Polyurethanen. Nahezu 90 % der Weltproduktion an Di- und Poly- Isocyanaten basieren auf Toluoldiisocyanat und Diphenylmethandiisocyanat.

Monoisocyanate werden ebenfalls in großen Mengen industriell hergestellt. Sie werden zur Darstellung einer Vielzahl von Substanzen, wie Carbamaten und Harnstoffe benötigt, die wiederum in der Produktion von Herbiziden und als Schutzgruppenreagenzien eingesetzt werden. Langkettige aliphatische Monoisocyanate werden zur Oberflächenbehandlung von Textilien verwendet, n- Butylisocyanat und p- Toluolsulphonylisocyanat dienen als Baustoffe zur Herstellung von Antidiabetes-Tabletten. Die vielseitige Reaktivität von Isocyanaten z. B. die Umsetzung von aktivierten Einfachbindungen mit

der N=C Doppelbindung führt zu einem großen Feld neuer Produkte. In den letzten Jahren wurden stabile Isocyanate synthetisiert, die an der Isocyanatgruppe andere Elemente wie Kohlenstoff geknüpft haben. Einige Vertreter unter ihnen z. B. Silizium, Phosphor und Schwefelisocyanate haben als wichtige chemische Zwischenstufen Anwendung gefunden. Zusammengefaßt sind Isocyanate eine faszinierende Klasse von Verbindungen, die sowohl in der organischen wie in der Polymerchemie einen großen Raum einnehmen.

Die Elektronenbeugungsaufnahme

Experimentelle Durchführung: siehe $CF_3P=CF_2$
Die experimentellen Daten sind in Tab. 12 zusammengefasst.

Tab. 12
Experimentelle Bedingungen für die Elektronenbeugungsaufnahme

Kameraabstand (cm)	50	25
Probentemperaur (^oC)	-78	-55
Düsentemperatur (^oC)	Raumtemperatur	Raumtemperatur
Druck in der Apparatur während der Messung (Torr)	$3\ 10^{-5}$	$4\ 10^{-5}$
Belichtungszeit (s)	6 - 7	25 - 35
Aufnahmeplatten	KODAK ELECTRON IMAGE PLATES CAT 184 7433	
Elektronenwellenlänge (Å)	0.048720	0.048749
s - Bereich ($Å^{-1}$)	1.4 - 17	8 - 35

Strukturanalyse

Auswertung siehe $CF_3P{=}CF_2$

Abb. 7 zeigt die modifizierte molekulare Intensitätsfunktion in den Bereichen von $1.4 < s < 17$ und $8 < s < 35$ $Å^{-1}$ in Schritten von $\Delta s = 0.2$ $Å^{-1}$. Die Analyse der Radialverteilungsfunktion (Abb. 8) unter Annahme eines starren Modells, zeigt eine staggered Position der CF_3 - Gruppe zur N=C Doppelbindung, d. h. eclipsed zum freien Elektronenpaar des Stickstoffs. Für die CF_3 - Gruppe wurde C_{3v} - Symmetrie angenommen. Die Struktur wird durch acht geometrische Parameter charakterisiert: 4 Bindungslängen, 3 Bindungswinkel und ein möglicher TILT Winkel zwischen der C_3 - Achse der CF_3 - Gruppe und der N-C Einfachbindungsachse zum freien Elektronenpaar des Stickstoffs hin. Da die Bindungslängen von N=C und C=O sehr ähnlich sind, treten bei der Elektronenbeugung starke Korrelationen zwischen diesen beiden Parametern und den zugehörigen Schwingungsamplituden auf. Eine Möglichkeit trotzdem beide Bindungslängen getrennt zu verfeinern, ist eine Anpassungsrechnung mit festgehaltenen Schwingungsamplituden $l_{N=C}$ und $l_{C=O}$, die aus Kraftfeldberechnungen bekannt sind. Mit den Daten des Kraftfeldes für CF_3NCO von H. Bürger, Universität Wuppertal, wurden diese beiden Abstände getrennt verfeinert. Dasselbe Problem ergibt sich für die C..C und N..O Peaks. Die Schwingungsamplituden für N..O und C..C wurden auf den spektroskopischen Werten festgehalten. Die Annahmen für die Schwingungsamplituden sind in Tab. 13 aufgeführt. Acht geometrische Parameter und sieben Schwingungsamplituden wurden gleichzeitig variiert. Folgende Korrelationen mit Werten größer |0.6| treten dabei auf:

$P_1/P_4 = -.685$; $P_4/l_1 = -.754$; $P_2/l_1 = .723$; $P_7/l_3 = .913$;

Abb. 7: Experimentelle (...) und berechnete (——) molekulare Intensitäten und Differenzen von CF_3NCO

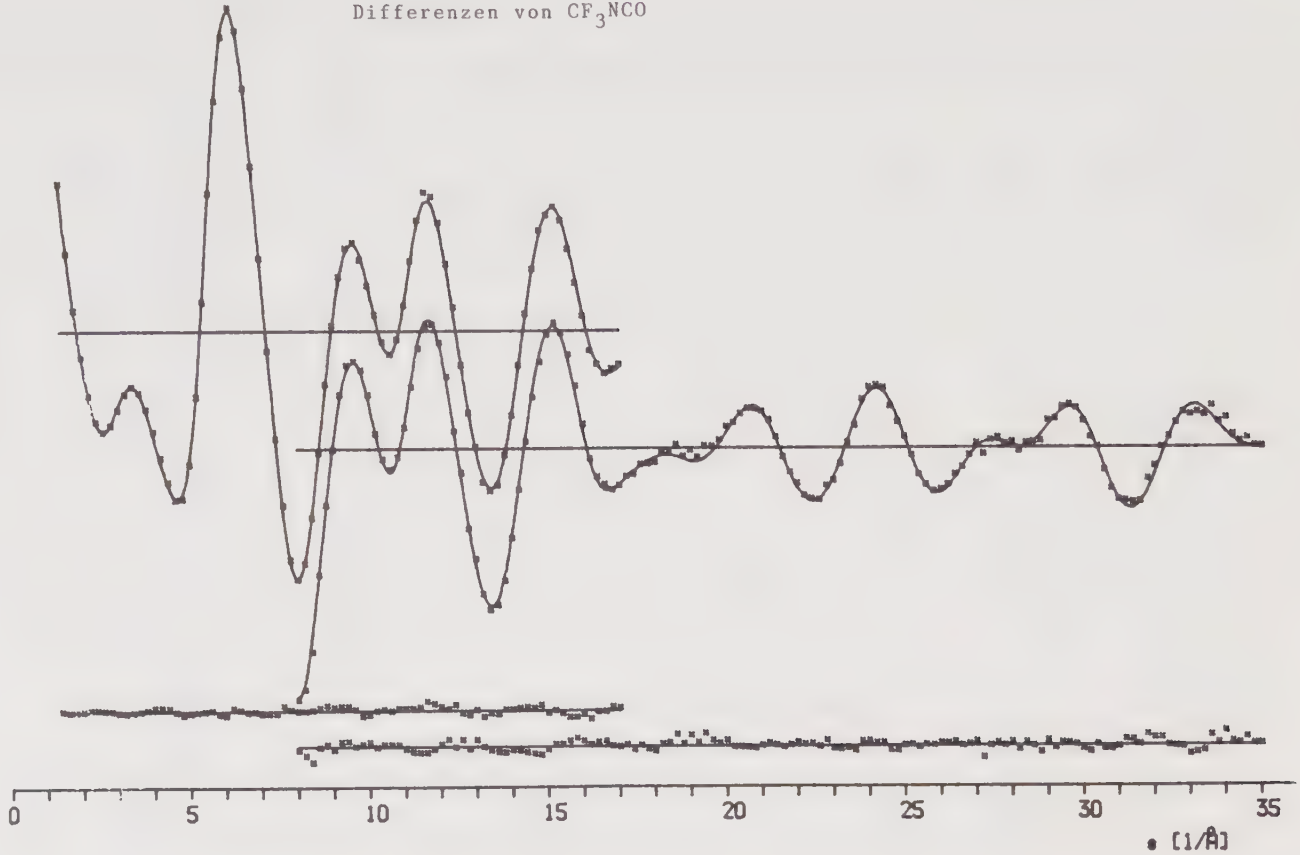
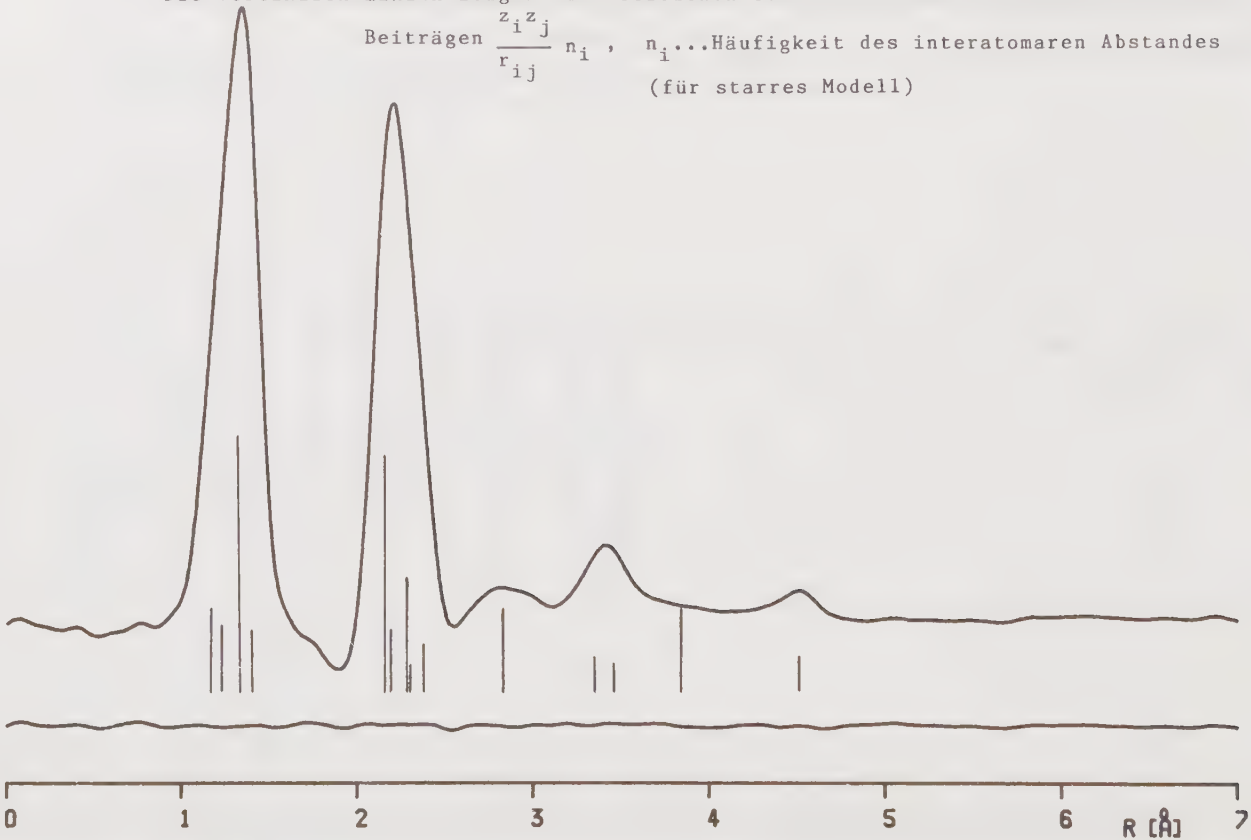


Abb. 8: Experimentelle Radialverteilungsfunktion und Differenzkurve von CF_3NCO

Die vertikalen Linien zeigen die Positionen der interatomaren Abstände mit ihren Beiträgen $\frac{z_i z_j}{r_{ij}} n_i$, n_i...Häufigkeit des interatomaren Abstandes (für starres Modell)



Tab. 13: Schwingungsamplituden und interatomare Abstände von der Elektronenbeugung und spektroskopische Daten (Abstände in Å und Schwingungsamplituden in $Å^{-1}$, Fehlergrenzen sind 3σ Werte)

	starres Modell			Modell mit freier Torsion			Spektroskopische Werte
C=O	1.17	0.037 (3)[a]		1.17	0.037 (3)[a]		0.035
N=C	1.23			1.23			0.036
C_2-F	1.33	0.046 (3)[a]	1_1	1.33	0.046 (3)	1_1	0.045
N-C	1.39	0.052 (3)[a]		1.39	0.052 (3)[a]		0.051
F..F	2.16	0.056 (3)	1_2	2.15	0.052 (4)	1_2	0.053
N..F_t	2.18	0.064 (21)	1_3	2.21	0.051 (12)	1_3	0.062
N..F_g	2.28			2.28			0.058
C..C	2.29	0.065[b]		2.32	0.065[b]		0.065
N..O	2.36	0.043[b]		2.38	0.043[b]		0.043
C_1..F_g	2.83	0.187 (21)	1_4	-	0.090[c]		0.180
C_1..F_t	3.35	0.093 (16)	1_5	-	0.067[c]		0.059
C_2..O	3.45			3.46	0.071[c]		0.074
O..F_g	3.84	0.355 (70)	1_6	-	0.130[c]		0.231
O..F_t	4.51	0.120 (23)	1_7	-	0.075[c]		0.060

[a]Das Verhältnis der Schwingungsamplituden untereinander wurde auf den spektroskopischen Werten festgehalten, [b]spektroskopischer Wert, [c]nicht verfeinert.

P_1/P_6 = -.609;

Die endgültigen Strukturparameter sind in Tab. 14 aufgelistet.

Mikrowellenspektroskopische Untersuchungen an CF_3NCO (siehe Seite 54) zeigten ein unerwartet komplexes Spektrum. Anstatt einem einfachen Rotationsspektrum, wie es für ein starres asymmetrisches Kreiselmolekül erwartet wird, beobachtet man ein Spektrum mit hoher Liniendichte. Es zeigte sich, daß die Banden mit der üblichen Standardmethode (starrer Rotator - Hamiltonoperator) nicht angepaßt werden können. Die große Anzahl der Linien wird durch angeregte Torsionsschwingungen der CF_3 - Gruppe und angeregten Bending Schwingungen der C-N=C - Gruppierung, die miteinander dynamisch gekoppelt sind, verursacht. Die hohe Liniendichte deutet weiter auf eine niedrige Torsionsbarriere hin. Wie später gezeigt wird, müssen diese beiden Großamplitudenschwingungen für die Interpretation des Rotationsspektrums mit in den Rotationshamiltonoperator aufgenommen werden, um das Spektrum analysieren zu können. Zur Interpretation der Beugungsdaten wurde wegen der niedrigen Torsionsbarriere ein Modell mit freier Torsion um die CF_3-N - Bindungsachse für eine weitere Auswertung der Elektronenbeugung eingesetzt. Um die Torsion der CF_3 - Gruppe von der Gerüstschwingung abzutrennen, wurden für die eclipsed und staggered Positionen mit dem Programm NORCOR die stark von der Torsion abhängigen Schwingungsamplituden $O..F_g$, $O..F_t$, $C_1..F_g$ und $C_1..F_t$, ohne Berücksichtigung einer Torsionsschwingung, berechnet. Man erhält für Konformationen mit dem Drehwinkel $\tau = 0^o$ (eclipsed Position), 60^o, 120^o, 180^o feste Gerüstschwingungen (Tab.15).

Tab. 14: CF_3NCO, Ergebnisse der least squares Analysen

a) Geometrische Parameter (r_a-Werte in Å und Grad)[a]

	starres Modell		Modell mit freier Torsion	
C_2-F	1.334 (2)	p_1	1.334 (2)	p_1
N=C	1.231 (6)	p_2	1.232 (6)	p_2
C=O	1.168 (4)	p_3	1.166 (4)	p_3
N-C	1.393 (8)	p_4	1.391 (8)	p_4
F_gCF_t	107.9 (5)	p_5	107.2 (3)	p_5
C_1NC_2	121.6 (17)	p_6	124.1 (17)	p_6
NC_1O	159.8 (55)	p_7	165.0 (36)	p_7
TILT	5.0 (13)	p_8	3.5 (12)	p_8

b) R-Faktoren

R_{50} = 0.028	R_{50} = 0.039
R_{25} = 0.078	R_{25} = 0.085

[a]Fehlergrenzen sind 3σ Werte

Tab.15

Abstände in Å und Schwingungsamplituden in $Å^{-1}$.

τ	Abstand	$l_{C_1..F}$	Abstand	$l_{O...F}$
0	2.63	.103	3.29	.160
60	2.83	.098	3.65	.142
120	3.18	.070	4.16	.088
180	3.35	.058	4.42	.064

Für die torsionsabhängigen Schwingungen $l_{C_1..F_g}$ und $l_{O..F_g}$ wurde jeweils ein gemittelter Wert über die Schwingungsamplituden mit τ = 0, 60, 120° eingesetzt, für $l_{C_1..F_t}$ und $l_{O..F_t}$ wurde ein mittlerer Wert zwischen den Amplituden mit τ = 120, 180° festgelegt (siehe Tab. 13). Rechnungen mit unterschiedlichen konstanten Torsionspotentialen (V_3) zeigen, daß die Anpassung der gerechneten und experimentellen Intensitäten praktisch unabhängig von V_3 sind. Bei einer Anpassung mit V_3 = 0 vergrößert sich der CNC Winkel von 121.6 (17)° auf 124.1 (17)°, die Winkel NC_1O und TILT werden dagegen um 5.2 bzw. 1.5° kleiner. Die Annahmen für die Schwingungsamplituden sind in Tab. 13 zusammengefaßt. Folgende Korrelationskoeffizienten besitzen Werte größer |0.6|:

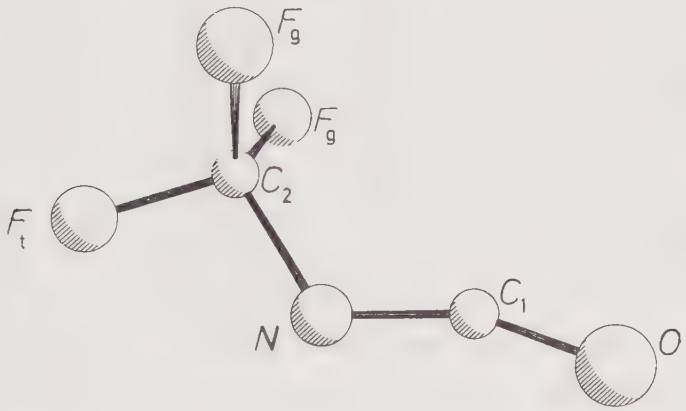
P_1/P_5 = .746; P_4/P_5 = -.633; P_4/l_1 = -.711; P_2/l_1 = .682;

P_7/l_3 = .640; P_8/l_3 = -.633

Die endgültigen Ergebnisse für V_3 = 0 sind in Tab. 14 aufgelistet.

Abb. 9 zeigt einen Molekülplot von CF_3NCO mit den Werten für eine Anpassung mit einem starren Modell.

Abb. 9: Molekülplot von CF_3NCO (starres Modell)

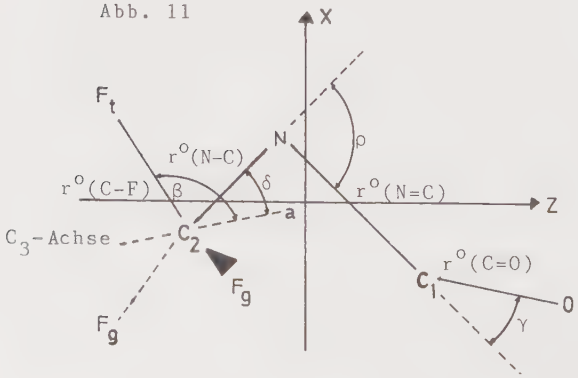


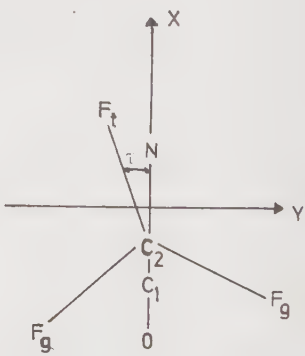
Mikrowellenspektroskopische Untersuchungen an CF_3NCO

Das Mikrowellenspektrum wurde bei -40° C, Drücken zwischen 40 - 80 mTorr und bei Frequenzen zwischen 7 und 30 GHz mit einem Standard 100 kHz Starkspektrometer aufgenommen. Wegen Zersetzung der Probe in der Absorptionszelle, wurden alle Messungen im Durchflußverfahren durchgeführt. Die beobachteten Linien zeigt Tabelle 16.

Wie schon erwähnt, zeigt das Mikrowellen - Spektrum eine komplizierte Struktur. Abb. 10 zeigt den Rotationsübergang J: 5 → 6. Das beobachtete Spektrum wurde mit einem approximierten fünfdimensionalen Hamiltonoperator, der von J. Koput entwickelt wurde [61, 62], angepaßt. Für ein quasi symmetrisches Kreisel Molekülmodell beschreibt dieser Hamiltonoperator explizit die gekoppelten Bewegungen: Die CNC - Bending - Schwingung, die innere Rotation und die Gesamtrotation des Moleküls. Die Referenzkonfiguration der Atomkerne von CF_3NCO wird mit festen Bindungslängen $r^o(N-C)$, $r^o(N=C)$, $r^o(C-F)$, $r^o(C=O)$, einem Winkel β^o und variablen Winkeln, ρ, τ, δ, γ definiert (Abb. 11).

Abb. 11





Tab. 16

Beobachtete Frequenzen (in MHz) vom a - Typ J + 1←J von CF_3NCO

Rotationsübergang J: 1 → 2

Frequenz	Intens.	Freq./(J + 1)	Frequenz	Intens.	Freq./(J + 1)
6880.40	s	3440.20	7006.84	ss	3503.42
6889.17	s	3444.60	7016.97	ss	3508.48
6892.04	ss	3446.02	7025.00	sw	3512.50
6898.08	ss	3449.04	7047.84	s	3523.92
6910.54	sw	3455.27	7057.72	sw	3528.86
6918.00	sw	3459.00	7084.32	s	3542.16
6947.32	s	3473.66	7087.60	sw	3543.80
6959.39	s	3479.69	7098.60	sw	3549.30
6970.85	s	3485.43	7109.75	sw	3554.87
6981.20	s	3490.60	7116.30	sw	3558.15
6997.30	sw	3498.65			

Rotationsübergang J: 2 → 3

10319.43	sw	3439.81	10460.87	s	3486.96
10325.08	sw	3441.69	10463.65	sw	3487.88
10333.13	ss	3444.37	10489.36	sw	3496.45
10346.46	s	3448.82	10504.86	sw	3501.62
10346.42	s	3454.81	10524.50	sw	3508.17
10380.57	s	3460.19	10532.78	sw	3510.93
10403.85	sw	3467.95	10561.67	sw	3520.56
10411.37	ss	3470.46	10577.07	s	3525.69
10419.36	s	3473.12	10590.67	sw	3530.22
10431.29	s	3477.10	10612.15	sw	3537.38

Frequenz	Intens.	Freq./(J + 1)	Frequenz	Intens.	Freq./(J + 1)
10629.00	s	3543.00	10757.70	sw	3585.90
10667.50	sw	3555.83	10808.30	ss	3602.77
10684.00	ssw	3561.33	10817.93	ss	3605.98
10688.00	ssw	3562.80	10823.43	s	3607.81
10731.57	ss	3577.19	10827.00	s	3609.00
10738.72	sw	3579.58	10866.60	ss	3622.20
10744.50	sw	3581.50	10884.20	ss	3628.07
10755.61	sw	3585.20			

Rotationsübergang J: 3 → 4

13920.	sw	3480.0	14223.	s	3555.8
13927.	sw	3481.8	14224.	sw	3556.0
13939.	s	3484.8	14238.	ss	3559.5
13942.	s	3485.5	14308.	s	3577.0
13956.	ss	3489.0	14334.	s	3583.5
13962.	ss	3490.5	14337.	s	3584.3
14028.	sw	3507.0	14354.	s	3588.5
14032.	ss	3508.0	14367.	s	3591.8
14035.	ssw	3508.8	14389.	ss	3597.3
14043.	s	3510.8	14393.	ss	3598.3
14070.	sw	3517.5	14416.	ss	3604.0
14072.	ss	3518.0	14436.	ss	3609.0
14074.	sw	3518.5	14438.	ss	3609.5
14095.	s	3523.7	14459.	ss	3614.8
14109.	sw	3527.3	14488.	ss	3622.0
14163.	s	3540.8			
14183.	ss	3545.8			

Frequenz	Intens.	Freq./(J + 1)	Frequenz	Intens.	Freq./(J + 1)
Rotationsübergang J: 4 → 5					
17417.	sw	3483.4	17781.	ssw	3556.3
17430.	s	3486.0	17886.	s	3577.3
17435.	s	3487.1	17917.	s	3583.6
17452.	s	3490.6	17921.	sw	3584.3
17456.	s	3491.3	17938.	sw	3587.7
17463.	s	3492.6	17954.	sw	3590.9
17489.	sw	3497.9	17958.	s	3591.8
17514.	s	3502.9	17973.	s	3594.7
17521.	sw	3504.2	17978.	sw	3595.7
17527.	ssw	3505.4	17988.	sw	3597.6
17534.	ssw	3506.9	17991.	sw	3598.3
17538.	s	3507.6	18003.	s	3600.7
17548.	ss	3509.6	18006.	s	3601.2
17551.	ssw	3510.3	18008.	s	3601.8
17564.	sw	3512.8	18013.	s	3602.6
17582.	s	3516.5	18028.	s	3605.6
17597.	sw	3519.6	18029.	s	3606.0
17606.	s	3521.3	18035.	sw	3607.1
17616.	sw	3523.2	18039.	s	3607.9
17625.	sw	3525.2	18045.	s	3609.1
17636.	s	3527.4	18048.	s	3609.8
17640.	s	3528.0	18055.	s	3611.0
17645.	s	3529.1	18062.	s	3612.5
17718.	ssw	3543.6	18069.	s	3613.8
17725.	ss	3545.1	18073.	s	3614.7
17778.	s	3555.7	18078.	s	3615.6

Frequenz	Intens.	Freq./(J + 1)	Frequenz	Intens.	Freq./(J + 1)
Rotationsübergang J: 4 → 5					
18082.	sw	3616.6	18117.	s	3623.5
18092.	sw	3618.6	18123.	sw	3624.8
18097.	s	3619.5	18151.	s	3630.4
18110.	ss	3622.1	18168.	s	3633.6
Rotationsübergang J: 5 → 6					
21017.	s	3502.8	21463.	ss	3577.2
21025.	sw	3504.2	21469.	sw	3578.2
21039.	sw	3506.5	21500.	s	3583.3
21041.	s	3506.8	21502.	s	3583.7
21058.	sw	3509.7	21528.	sw	3588.0
21061.	s	3510.2	21540.	s	3590.0
21072.	sw	3512.0	21551.	ss	3591.9
21092.	ss	3515.3	21561.	s	3593.5
21108.	s	3518.0	21563.	sw	3593.8
21111.	ss	3518.5	21568.	ss	3594.7
21113.	sw	3518.8	21574.	s	3595.7
21128.	sw	3521.3	21583.	s	3597.2
21134.	s	3522.3	21584.	s	3597.4
21152.	s	3525.3	21585.	s	3597.5
21173.	s	3528.8	21590.	s	3598.3
21206.	ss	3534.3	21594.	s	3599.0
21212.	s	3535.3	21604.	ss	3600.7
21334.	sw	3555.7	21607.	ss	3601.2
21378.	sw	3563.0	21610.	s	3601.7
21442.	s	3573.7	21612.	s	3602.0

Frequenz	Intens.	Freq./(J + 1)	Frequenz	Intens.	Freq./(J + 1)
Rotationsübergang J: 5 → 6					
21615.	sw	3602.3	21688.	ss	3614.7
21616.	s	3602.7	21693.	s	3615.5
21621.	sw	3603.5	21709.	sw	3618.2
21624.	s	3604.0	21712.	sw	3618.7
21625.	s	3604.2	21716.	s	3619.3
21630.	s	3605.0	21723.	sw	3620.5
21633.	s	3605.5	21732.	ss	3622.0
21636.	s	3606.0	21735.	sw	3622.5
21647.	ss	3607.8	21753.	sw	3625.5
21648.	ss	3608.0	21775.	sw	3629.2
21654.	ss	3609.0	21778.	s	3629.7
21658.	ss	3609.7	21787.	s	3631.2
21666.	s	3611.0	21790.	s	3631.7
21676.	s	3612.7	21806.	ss	3634.3
21682.	s	3613.7			

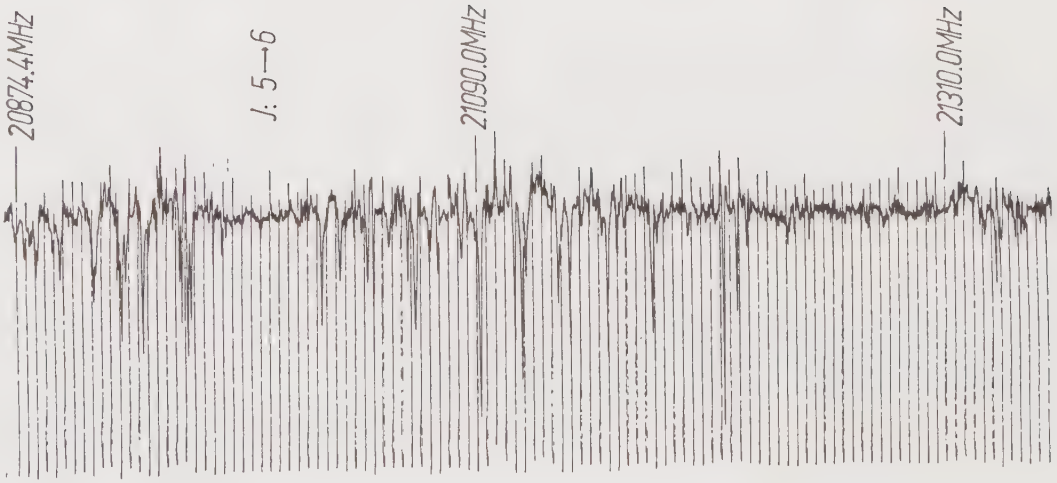
s...stark

ss...sehr stark

sw...schwach

ssw...sehr schwach

Abb. 10: Rotationsübergang J : 5→6 von CF_3NCO



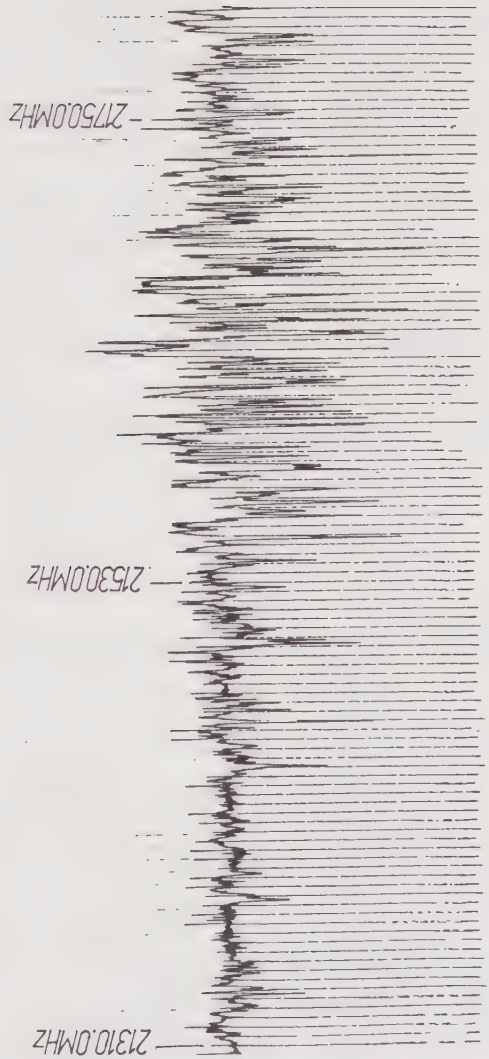


Abb. 10a: Rotationsübergang J : 5←6 von CF_3NCO

ρ beschreibt den CNC - Supplementswinkel (180^o - CNC). τ ist der Torsionswinkel für die CF_3 - Gruppe ($\tau = 0^o$ entspricht der staggered Konfiguration). Für die CF_3 - Gruppe wird C_{3v} - Symmetrie angenommen, deren Symmetrieachse in der Ebene CNC liegt und die um den Winkel δ von der C-N - Bindungsachse abweicht. Die NCO - Gruppe wird durch den Winkel γ in der CNC - Ebene abgeknickt. Für den fünf-dimensionalen Hamiltonoperator H^o_{sbtr} eines solchen Systems gilt:[63]

$$H^o_{sbtr} = \frac{1}{2}\mu^o_{xx}J_x^2 + \frac{1}{2}\mu^o_{yy}J_y^2 + \frac{1}{2}\mu^o_{zz}J_z^2 + \frac{1}{2}\mu^o_{xz}(J_xJ_z+J_zJ_x) + \frac{1}{2}\mu^o_{\rho\rho}J_\rho^2$$

$$+ \frac{1}{2}(J_\rho\mu^o_{\rho\rho})J_\rho + \frac{1}{2}(\mu^o)^{1/4}\{J_\rho\mu^o_{\rho\rho}(\mu^o)^{-1/2}\{J_\rho(\mu^o)^{1/4}\}\} + \frac{1}{2}\mu^o_{\tau\tau}J_\tau^2$$

$$+ \frac{1}{2}\mu^o_{x\tau}(J_xJ_\tau+J_\tau J_x) + \frac{1}{2}\mu^o_{z\tau}(J_zJ_\tau+J_\tau J_z) + V_o(\rho,\tau)$$

J_x, J_y, J_z..... 3 Komponeneten des Drehimpulses im Molekülfesten Koordinatensystem

$J_\rho = -i\hbar\frac{\delta}{\delta\rho}$, $J_\tau = -i\hbar\frac{\delta}{\delta\tau}$

Die Größen $\mu^o_{\alpha\beta}$ (α,β = x, y, z, ρ, τ) sind Elemente des inversen verallgemeinerten Trägheitstensors für das Molekül in seiner Referenzkonfiguration, μ^o ist die Determinante der $(\mu^o_{\alpha\beta})$ Matrix.

$V_o(\rho, \tau)$ ist die CNC - Bending - Torsions - Potentialfunktion der Referenzkonfiguration und kann für jeden Wert von ρ in einer Fourier-Reihe in Abhängigkeit von τ entwickelt werden.

$$V_o(\rho, \tau) = V_{oo}(\rho) + V_\tau(\rho, \tau)$$

Bei den Anpassungsrechnungen für CF_3NCO wurde für das CNC - Bending - Potential $V_{oo}(\rho)$ folgende Funktion angenommen:

$$V_{oo}(\rho) = b\rho^4 - a\rho^2$$

Der Gleichgewichtswinkel ρ_{min} ermittelt sich dann aus $\rho_{min} = \pm (b/2a)^{1/2}$ und für die Barrierenhöhe gilt: $H = b^2/4a$. Das Torsionspotential $V_\tau(\rho, \tau)$ wird in einer Reihe in Abhängigkeit von τ entwickelt. Man erwartet eine schnelle Konvergenz und bricht nach dem ersten Term ungleich Null ab. Das Potential sieht demnach folgendermaßen aus:

$$V_o(\rho\ \tau) = b\rho^4 - a\rho^2 + \frac{V_3}{2} \cos 3\tau$$

Der Entwicklungskoeffizient des Torsionsteils ist weiter abhängig von der zweiten Großamplitudenbewegung und man entwickelt diesen Koeffizienten V_3 deshalb in einer weiteren Reihenentwicklung in Abhängigkeit von der Großamplitudenkoordinate ρ. Für den TILT - Winkel (δ) und den NCO - Winkel (γ) nimmt man dieselbe Abhängigkeit an und führt folgende Reihenentwicklung durch:

$F(\rho) = F^{(0)} + F^{(1)}(\rho - \rho_e) + F^{(2)}(\rho - \rho_e)^2 + \ldots.$

F... V_3, δ oder γ

Da alle diese Funktionen bei einer linearen Gerüstanordnung (CNC = 180^o) verschwinden d.h. F = 0 bei $\rho = 0$ (wird durch das Modell eines symmetrischen Kreisels festgelegt), sind die Entwicklungskoeffizienten $F^{(n)}$ voneinander abhängig, sodaß z. B. $F^{(0)}$ in Termen der anderen ausgedrückt werden kann:

$$F^{(0)} = F^{(1)} \rho_e - F^{(2)} \rho_e^2 + \ldots\ldots$$

Die CNC - Bending - Torsions - Rotations - Energieniveaus und Wellenfunktionen nullter Ordnung können durch Diagonalisierung der H^o_{sbtr} - Matrix bestimmt werden. Als Basis dienen Wellenfunktionen, die Produkte von Wellenfunktionen eines symmetrischen Kreisels, eines freien inneren Rotators und einer Gerüstbendingschwingung sind. Die

Gesamtwellenfunktion wird durch die Quantenzahlen (J, M, k) für die Molekülrotation, (m) für die innere Rotation (Torsion) und (v_b) für die Bending - Schwingung beschrieben.

Analyse des Mikrowellenspektrums

Für eine Zuordnung der Linien wurde der Rotationsübergang J: 1→2 mit unterschiedlichen Starkfeldstärken von 800 V/cm, 200 V/cm und 20 V/cm gemessen. Eine Liste der zugeordneten Banden zeigt Tab. 17.

Tab. 17

Beobachtete Frequenzen (in MHz) vom a - Typ J: 1 → 2

J	v	k	m	Sym.[a]	Frequenz	Frequenz/(J+1)	Intensität
1	0	1	0	A_2	6892.04	3446.6	stark
1	0	0	0	A_2	6970.85	3485.43	stark
1	1	0	0	A_2	6959.39	3479.69	stark
1	0	0	3	A	7006.84	3503.42	sehr stark
1	0	0	6	A	7016.97	3508.48	sehr stark
1	0	1	0	A_1	7084.32	3542.16	stark

A... A_1 und A_2 a... Symmetrie des unteren Energieniveaus

Die Zuordnung der Linien wurde über verschiedene charakteristische Merkmale getroffen:

1. Durch Variation der Starkspannung konnten die k = 1 Linien von den k = 0 Linien abgetrennt werden. Bei kleiner Starkfeldstärke verschwinden die k = 0 Linien, die k = 1 Linien bleiben relativ unverändert zurück. Die Banden bei 6892.04 MHz und 7084.32 MHz zeigen den für k = 1 Linien typischen Stark - Effekt (Starkkomponente zeigt

immer zur Grundlinie k = 0 hin) und ändern ihre Intensität bei niedrigem Starkfeld wenig. Die große Frequenzdifferenz von 192.28 MHz zwischen diesen beiden Absorptionen kann in Modellrechnungen nur durch Optimierung der drei stark davon abhängigen Parameter ρ, H und V_3 erreicht werden.

2. Die beiden Linien bei 7006.84 MHz und 7016.97 MHz sind die stärksten Banden im Frequenzbereich des J: 1 → 2 Übergangs. Diese Frequenzen entsprechen den angeregten Torsionsschwingungen mit der Quantenzahl m = 3 und m = 6. Beide Übergänge sind bei einer hohen V_3 - Barriere in zwei Linien der Symmetrie A_1 und A_2 aufgespalten. Die große Intensität, kann nur durch ein Zusammenfallen der zwei Komponenten verschiedener Symmetrie A_1 und A_2 für jede Absorption erklärt werden kann. Dies führt nach Modellrechnungen zu einem V_3-Potential für die Torsionsschwingung kleiner 40 cal/Mol. Für CH_3NCO bestimmte J. Koput [62] für zwei Modelle einer linearen und geknickten NCO - Kette das V_3 - Potential mit 59.4 cal/Mol bzw. 59.1 cal/Mol. Erfahrungswerte zeigen ein Absinken der Barrierenhöhe bei der Fluorierung einer Methylgruppe. So wurde das V_3 - Potential für CH_3CHO und CF_3CHO auf 1.17 kcal/Mol bzw. 0.88 kcal/Mol bestimmt.[64,65] Die Frequenzdifferenz der m = 3 und m = 6 Linien wird nach Modellrechnungen hauptsächlich durch die Bending - Potential - Barriere bestimmt. Der Abstand von 10.13 MHz steht im Einklang mit einer Barrierenhöhe von 1500 cm^{-1} d. h. 4.29 kcal/Mol (Vgl. ab initio Rechnungen).

Für die Anpassungsrechnungen konnten Strukturparameter angenommen werden, die alle, mit einer Ausnahme, innerhalb der Fehlergrenzen des Elektronenbeugungsexperimentes (Rechnung mit freier Torsion) liegen. Die einzige Ausnahme betrifft die N-C - Einfachbindung, die

gegenüber der Elektronenbeugung (N-C = 1.39 Å) deutlich verlängert werden mußte. Der N-C Einfachbindungsabstand in der Elektronenbeugung erscheint numerisch sicherer, als man aus dem Beugungsexperiment erwarten würde, da die gebundenen Abstände N=C, C=O, N-C und C-F in der Radialverteilungsfunktion alle unter einem Peak liegen. Die Intensität des Peaks wird hauptsächlich durch die drei C-F - Abstände erzeugt, da sie die stärkste Streuintensität liefern. Leider sind sehr wenige CF_3-N Bindungsabstände bekannt. Für $(CF_3)_3N$ [58] wurde allerdings ein größerer C-N Bindungsabstand mit einem Wert von 1.426 (6) Å bestimmt. Die Anpassungsrechnungen der Mikrowellendaten führen zu einem CNC - Winkel von 123 - 124°, der sehr gut mit den Elektronenbeugungsdaten (Modell mit freier Torsion, CNC = 124.1 (17)°) übereinstimmt. Eine exakte Strukturbestimmung von CF_3NCO mit Hilfe der Mikrowellenspektroskopie konnte mit diesen wenigen zugeordneten Linien nicht durchgeführt werden. Weitere Linienzuordnungen waren durch die begrenzte Leistungsfähigkeit des vorhandenen Starkgenerators nicht möglich. Obwohl viele Parameter in den Anpassungsrechnungen festgehalten werden mußten, lassen sich die Aussagen über die Struktur trotzdem an folgenden Tatsachen absichern:

1. Die relative Lage der Rotationsübergänge hängt sehr stark von ρ ab und gibt uns einen Wert für die Summe der Rotationskonstanten (B + C). Eine Variation von ρ ändert die Frequenzdifferenz der beiden k = 1 Linien erheblich. Aus diesen Abhängigkeiten ist ρ und somit der CNC - Winkel annähernd gut bestimmt.

2. Die Potentialbarriere V_3 ist durch folgende Merkmale festgelegt: Je größer die Differenz der k = 1 Linien, desto kleiner ist der Wert für das Torsionspotential V_3. Das Zusammenfallen der Linien m = 3 mit der Symmetrie A_1 und A_2, sowie m = 6 mit der Symmetrie A_1 und A_2

beweist ein niedriges V_3 - Potential.

3. Das Bending - Potential V_{oo} wird durch drei Faktoren bestimmt: (1) Frequenzdifferenz der beiden k = 1 Linien, (2) Abstand zwischen der m = 3 und m = 6 Bande und (3) Abstand zwischen dem Rotations-Übergang J: 1→2 im ersten angeregten Bending - Schwingungszustand (v_b = 1) und des Rotationsübergangs J: 1→2 im Schwingungsgrundzustand (v_b = 0). Daraus ergibt sich ein Wert von 4.3 kcal/Mol für die Barriere.

Ab initio Rechnungen an CF_3NCO

1. Rechenmethode

Die Rechnungen wurden mit dem Gaussian 82 Programm [66] (6-31G* Basissatz [67], siehe Tab. 18) auf einem Cray - 1M Rechner der Universität Stuttgart und auf einer BASF 7/88 Rechenanlage der Universität Tübingen durchgeführt. Elektronen - Korrelationen wurden mit MP2/6-31G*//RHF/6-31G* (frozen core) - Rechnungen nach Møller-Plesset [68] berücksichtigt.

2. Ergebnisse

Tabelle 19 gibt die Strukturparameter für die vollständig optimierte Gleichgewichtsstruktur (r_e) wieder. Als direkter Vergleich sind die Elektronenbeugungsdaten aufgelistet.

Tab. 19

Geometrische Parameter (Å und Grad) aus ab initio Rechnungen (r_e) und Elektronenbeugung (r_a).

Parameter	ab initio	Elektronenbeugung (starres Modell)	Elektronenbeugung (freie Torsion)
C_2-F	1.314	1.334(2)	1.334(2)
C_1=N	1.204	1.231(6)	1.232(6)
C_1=O	1.140	1.168(4)	1.166(4)
C_2-N	1.398	1.393(8)	1.391(8)
$F_gC_2F_t$	108.13	107.9(5)	107.2(3)
C_1NC_2	129.83	121.6(17)	124.1(17)
NC_1O	174.30	159.8(55)	165.0(36)
Tilt	2.31	5.0(13)	3.5(12)

Tab. 18

6-31G* - Basissätze für Kohlenstoff, Fluor, Sickstoff und Sauerstoff

Atom	Typ	Exponent	Koeffizient für s	Koeffizient für p	Koeffizient für d
C	s	0.304752 10^4	0.183474 10^{-2}		
		0.457370 10^3	0.140373 10^{-1}		
		0.103949 10^3	0.688426 10^{-1}		
		0.292102 10^2	0.232184		
		0.928666 10^1	0.467941		
		0.316393 10^1	0.362312		
	sp	0.786827 10^1	-.119332	0.689991 10^{-1}	
		0.188129 10^1	-.160854	0.316424	
		0.544249	0.114346 10^1	0.744308	
	sp	0.168714	0.100000 10^1	0.100000 10 1	
	d	0.8	0.0	0.0	1.0
N	s	0.417351 10^4	0.183477 10^{-2}		
		0.627458 10^3	0.139946 10^{-1}		
		0.142902 10^3	0.685866 10^{-1}		
		0.402343 10^2	0.232241		
		0.128202 10^2	0.469070		
		0.439044 10^1	0.360455		
	sp	0.116264 10^2	-.114961	0.675797 10^{-1}	
		0.271628 101	-.169117	0.323907	
		0.772218	0.114585 10 1	0.740895	
	sp	0.212031	1.0	1.0	
	d	0.8	0.0	0.0	1.0

Fortsetzung Tab. 18

6-31G* - Basissätze für Kohlenstoff, Fluor, Stickstoff und Sauerstoff

Atom	Typ	Exponent	Koeffizient für s	Koeffizient für p	Koeffizien für d
F	s	$0.700171\ 10^{4}$	$0.181962\ 10^{-2}$		
		$0.105137\ 10^{4}$	$0.139161\ 10^{-1}$		
		$0.239286\ 10^{3}$	$0.684053\ 10^{-1}$		
		$0.673974\ 10^{2}$	0.233186		
		$0.215200\ 10^{2}$	0.471267		
		$0.740310\ 10^{1}$	0.356619		
	sp	$0.208480\ 10^{2}$	-.108507	$0.716287\ 10^{-1}$	
		$0.480831\ 10^{1}$	-.146452	0.345912	
		$0.134407\ 10^{1}$	0.112869 101	0.722470	
	sp	0.358151	1.0	1.0	
	d	0.8	0.0	0.0	1.0
O	s	$0.548467\ 10^{4}$	$0.183107\ 10^{-2}$		
		$0.825235\ 10^{3}$	$0.139502\ 10^{-1}$		
		$0.188047\ 10^{3}$	$0.684451\ 10^{-1}$		
		$0.529645\ 10^{2}$	0.232714		
		$0.168976\ 10^{2}$	0.470193		
		$0.579964\ 10^{1}$	0.358521		
	sp	$0.155396\ 10^{2}$	-.110778	$0.708743\ 10^{-1}$	
		$0.359993\ 10^{1}$	-.148026	0.339753	
		$0.101376\ 10^{1}$	0.113077	0.727159	
	sp	0.270006	1.0	1.0	
	d	0.8	0.0	0.0	1.0

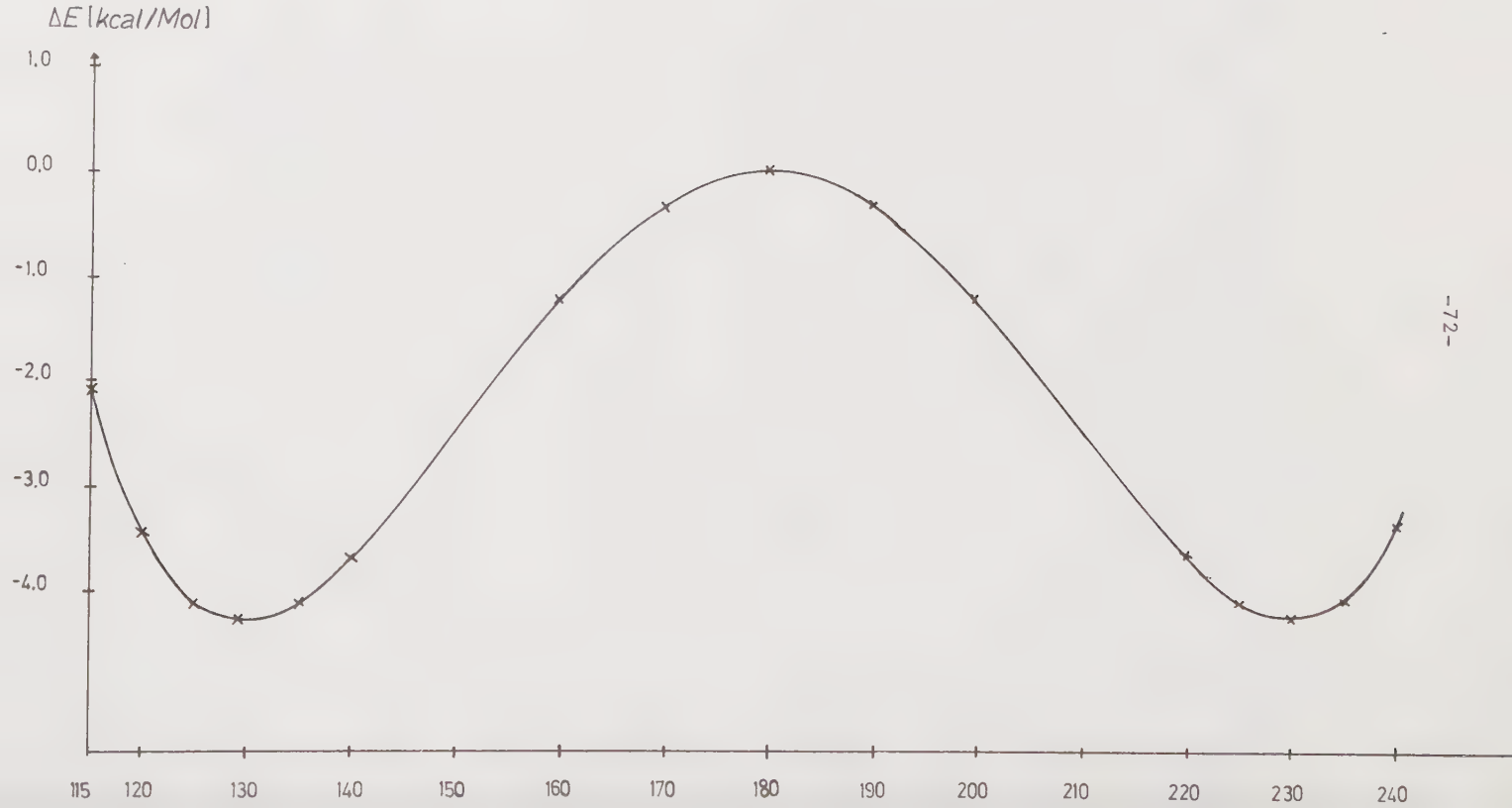
3. Berechnung des Potentialverlaufs der CF_3-N - Bending Schwingung in Abhängigkeit des C_1NC_2 - Winkels.

Rechnungen mit Strukturoptimierung für unterschiedliche, aber feste C_1NC_2 - Winkel wurden in Hartree - Fock Näherung durchgeführt. So konnte der Verlauf der Potentialkurve für die C_1NC_2 - Abknickschwingung (Abb. 12) und die Höhe der Potentialbarriere bestimmt werden. Tabelle 20 zeigt die Energiewerte (ΔE in kcal/Mol) für die entsprechenden C_1NC_2 - Winkel. Als Bezugspunkt diente die lineare Anordnung ($\sphericalangle C_1NC_2 = 180^o$) mit $\Delta E = 0.0$ kcal/Mol. Für die Energiebarriere wurde ein Wert von 4.3 kcal/Mol ermittelt. Um den Einfluß der Elektronenkonfiguration auf die Höhe der Potentialbarriere zu untersuchen, wurden zusätzlich für die RHF/6-31G* Strukturen von CF_3NCO mit einem C_1NC_2 - Winkel von 180^o (lineare Anordnung) und 129.8^o (r_e - Struktur), MP2/6-31G* Rechnungen durchgeführt. Hier ergibt sich ein Wert von 5.5 kcal/Mol für die Potentialbarriere der Bending Schwingung. Tabelle 21 zeigt den Vergleich der Potentialbarrieren, die durch ab initio Rechnungen und mikrowellenspektroskopischen Daten bestimmt wurden.

Tab. 21

Potentialbarriere in kcal/Mol	Untersuchungsmethode
4.3	ab initio RHF/6-31G*
5.5	ab initio MP2/6-31G*
4.3	Mikrowellenspektroskopie

Abb. 12: CF_3N Bending Schwingungspotential von CF_3NCO



Tab. 20

Relative Energie ΔE (kcal/Mol) für verschiedene C_1NC_2 - Abknickwinkel (Grad) von CF_3NCO.

C_1NC_2	E (Hartree)	ΔE (kcal/Mol)
240	-503.3779604	-3.340
235	-503.3790855	-4.050
230	-503.3793919	-4.240
225	-503.3791157	-4.068
220	-503.3784460	-3.648
200	-503.3745421	-1.200
190	-503.3731328	-0.316
180	-503.3726275	= 0.0
170	-503.3731342	-0.320
160	-503.3745519	-1.210
140	-503.3784918	-3.678
135	-503.3791588	-4.095
129.8	-503.3794240	-4.262
125	-503.3791113	-4.070
120	-503.3780200	-3.380
115	-503.3759174	-2.070

Für die Torsionsbarriere V_3 ergibt sich aus den HF Rechnungen ein Wert von 22 cal/Mol, der mit der Abschätzung aus den Mikrowellendaten (V_3 < 40 cal/Mol) übereinstimmt.

Diskussion der ab initio Rechnungen

Mit der Annahme, daß die mit ab initio Rechnungen bestimmten geometrischen Parameter (r_e - Werte), systematisch um 0.02-0.03Å kürzer sind (siehe Abschnitt III.1) als die r_a - Werte der Elektronenbeugung, wird die Struktur von CF_3NCO sehr gut wiedergegeben. Die N-C Bindungslänge wird mit einem r_e - Wert von 1.398 Å (entspricht einem Vergleichswert von 1.418- 1.428 Å) berechnet. Dies steht im Einklang mit der Analyse des Mikrowellenspektrums, die ebenfalls einen längeren N-C - Abstand, als er im Elektronenbeugungsexperiment bestimmt wurde, erwarten läßt. Der berechnete Wert für den C_1NC_2 Winkel von 129.83^o ist im Vergleich zu den experimentellen Werten $(124.1\ (17)^o$ aus der Analyse der Elektronenbeugungsdaten mit einem nicht starren Modell bzw. $123 - 124^o$ aus der Mikrowellenspektroskopie) zu groß. Die Barriere für die Bending Bewegung, die aus den RHF/6-31G* Rechnungen erhalten wird (4.3 kcal/Mol), ist mit dem Mikrowellenwert identisch. Die mit den MP2/6-31G* Rechnungen bestimmte Barriere (5.5 kcal/Mol)ist etwas höher, als der experimentelle Wert. Erfahrungswerte zeigen, daß die mit dem RHF Verfahren ermittelten Barrieren im allgemeinen besser mit experimentellen Werten übereinstimmen.

4.Trifluormethylisothiocyanat (CF_3NCS)

Elektronenbeugungsaufnahme:

Experimentelle Durchführung: Siehe $CF_3P{=}CF_2$
Die experimentellen Daten sind in Tab. 22 zusammengefaßt.

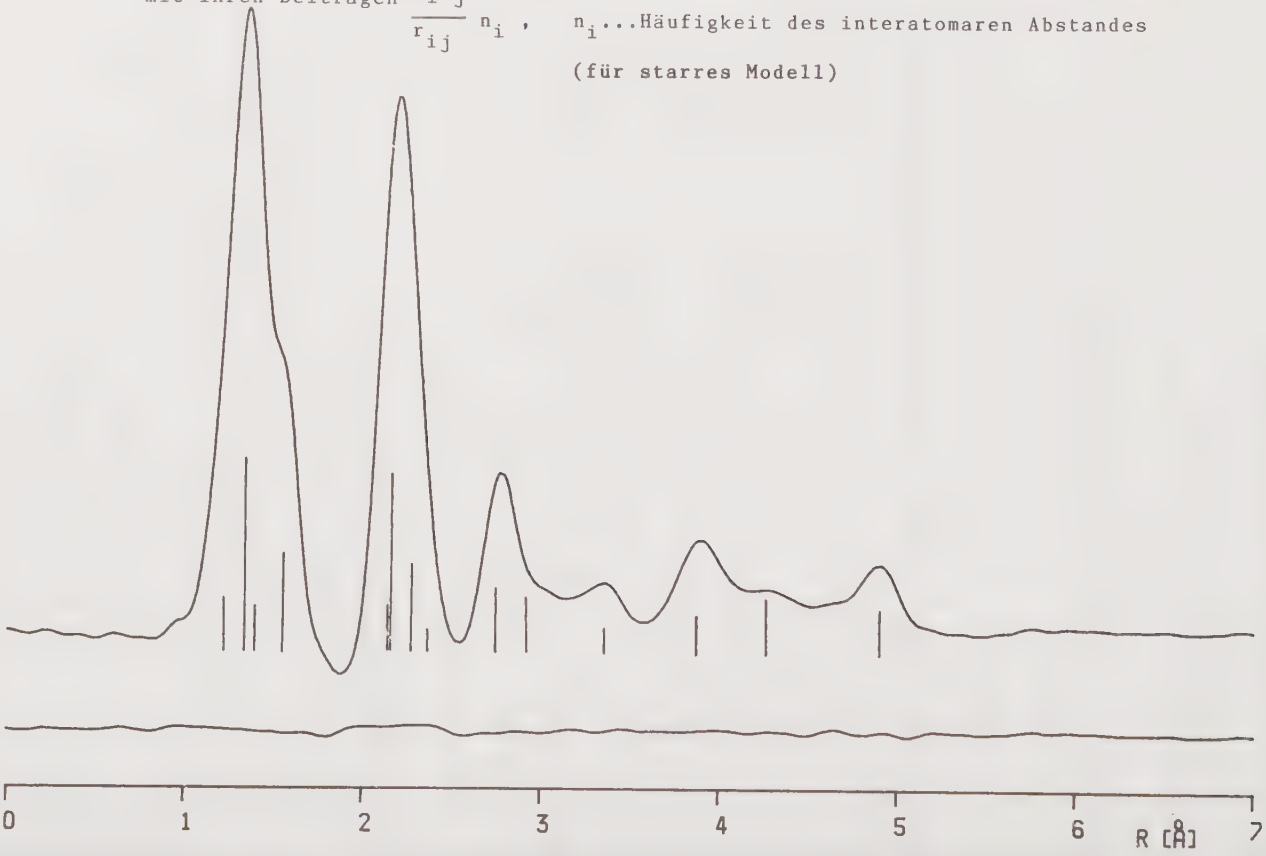
Tab. 22

Experimentelle Bedingungen für die Elektronenbeugungsaufnahme

Kameraabstand (cm)	50	25
Probentemperatur (^oC)	-78	-78
Düsentemperatur (^{o})	10	10
Druck in der Apparatur während der Messung (torr)	$5\ 10^{-6}$	$5\ 10^{-6}$
Belichtungszeit (s)	5 - 8	35 - 40
Aufnahmeplatten	KODAK ELECTRON IMAGE PLATES CAT 184 7433	
Elektronenwellenlänge (Å)	0.048754	0.048768
s - Bereich ($Å^{-1}$)	1.4 - 17	8 - 35

Strukturanalyse: Siehe $CF_3P{=}CF_2$
Die experimentelle Radialverteilungsfunktion zeigt Abb. 13. Modellrechnungen zeigen klar eine staggered Position der CF_3 - Gruppe zur N=C Doppelbindung. Für die CF_3 - Gruppe wurde C_{3v} - Symmetrie angenommen. Die geometrische Struktur wird durch acht Parameter charakterisiert: Vier Bindungslängen, drei Bindungswinkel und einem TILT Winkel zwischen der C_3 - Achse der CF_3 - Gruppe und der N-C Einfachbindungsachse zum freien Elektronenpaar des Stickstoffs hin. Die Ra-

Abb. 13: Experimentelle Radialverteilungsfunktion und Differenzkurve von CF_3NCS
Die vertikalen Linien zeigen die Positionen der interatomaren Abstände
mit ihren Beiträgen $\frac{z_i z_j}{r_{ij}} n_i$, n_i...Häufigkeit des interatomaren Abstandes
(für starres Modell)



dialverteilungsfunktion zeigt acht Peaks inklusiv einer Schulter, sodaß die Struktur sehr gut mit dem Elektronenbeugungsexperiment bestimmt ist. Die Doppelbindungsabstände C=N und C=S sind hier getrennt, ebenfalls die C..C und N..S Abstände und können daher ohne Problem gleichzeitig verfeinert werden. Der C=S Doppelbindungsabstand verursacht in der Radialverteilungsfunktion eine Schulter bei 1.55 Å und ist daher sehr gut bestimmt. Um die restlichen gebundenen Abstände, die alle unter einem Peak liegen, genau bestimmen zu können, wurden die Schwingungsamplituden aus dem bekannten Kraftfeld von H. Bürger, Universität Wuppertal, für diese Abstände eingesetzt. Die Annahmen für die Schwingungsamplituden sind in Tab. 23 zusammengestellt. 8 geometrische Parameter und 8 Schwingungsamplituden wurden gleichzeitig verfeinert. Folgende Korrelationen mit Werten größer |0.6| treten auf:

P_1/P_4 = -.833; P_1/P_5 = .622; P_1/l_1 = .666; P_4/l_1 = -.746;
P_6/P_7 = -.706

Die endgültigen Strukturparameter sind in Tab. 24 aufgelistet. Abb. 14 zeigt die modifizierte, molekulare Intensitätsfunktion in den Bereichen von $1.4 < s < 17$ und $8 < s < 35$ $Å^{-1}$ mit einer Schrittweite von $\Delta s = 0.2$ $Å^{-1}$. Abb. 15 zeigt einen sterischen Molekülplot von CF_3NCS.

Ein Vergleich der Potentialbarrieren für die Bending Schwingung (V_{oo}) und innere Rotation (V_3) in CH_3NCO (V_{oo} = 2.64 kcal/Mol, V_3 = 59.1 cal/Mol) [62] und in CF_3NCO (V_{oo} = 4.3 kcal/Mol, und V_3 < 40cal/Mol) zeigt, daß durch Fluorierung die Barriere V_{oo} erhöht wird, während V_3 erniedrigt wird. Überträgt man diesen Trend auf die Isothiocyanate (V_{oo} = 598.9 cal/Mol, V_3 = 1.1 cal/Mol in CH_3NCS [69]), so erwartet man für CF_3NCS eine Bending Barriere von etwa 1kcal/Mol und prak-

Tab. 23: Schwingungsamplituden und interatomare Abstände von der Elektronenbeugung und spektroskopische Daten (Abstände in Å und Schwingungsamplituden in $Å^{-1}$, Fehlergrenzen sind 3σ Werte)

	starres Modell			Modell mit freier Torsion			Spektroskopische Werte
N=C	1.21	0.039 (3)[a]		1.21	0.039 (3)[a]		0.037
C_2-F	1.33	0.047 (3)[a]	l_1	1.33	0.046 (3)[a]	l_1	0.045
N-C	1.39	0.053 (3)[a]		1.40	0.053 (3)[a]		0.050
C=S	1.55	0.036 (2)	l_2	1.55	0.037 (4)	l_2	0.038
N..F_t	2.15			2.20			0.059
F..F	2.16	0.058 (3)	l_3	2.15	0.054 (4)	l_3	0.055
N..F_g	2.28			2.28			0.058
C..C	2.37	0.062[b]		2.38	0.062[b]		0.062
N..S	2.76	0.047 (6)	l_4	2.76	0.050 (6)	l_4	0.041
C..F_g	2.94	0.191 (25)	l_5	-	0.091 (11)	l_5	0.195
C..F_t	3.35	0.078[c]		-	0.068 (17)	l_6	0.061
C..S	3.87	0.082 (12)	l_6	3.87	0.081 (15)	l_7	0.084
S..F_g	4.25	0.360 (46)	l_7	-	0.139 (10)	l_8	0.311
S..F_t	4.90	0.103 (13)	l_8	-	0.064 (10)	l_9	0.064

[a]Das Verhältnis der Schwingungsamplituden untereinander wurde auf den spektroskopischen Werten festgehalten, [b]spektroskopischer Wert, [c]nicht verfeinert.

Tab. 24: CF_3NCS, Ergebnisse der least squares Analysen

a) Geometrische Parameter (r_a-Werte in Å und Grad)[a]

	starres Modell		Modell mit freier Torsion	
C_2-F	1.332 (3)	p_1	1.332 (3)	p_1
N=C	1.211 (5)	p_2	1.209 (5)	p_2
C=S	1.555 (3)	p_3	1.554 (3)	p_3
N-C	1.393 (9)	p_4	1.397 (9)	p_4
F_gCF_t	108.5 (4)	p_5	107.6 (4)	p_5
C_1NC_2	130.7 (15)	p_6	131.4 (17)	p_6
NC_1S	172.1 (32)	p_7	175.1 (35)	p_7
TILT	6.0 (7)	p_8	3.7 (8)	p_8

b) R-Faktoren

R_{50} = 0.040	R_{50} = 0.051
R_{25} = 0.068	R_{25} = 0.081

[a]Fehlergrenzen sind 3σ Werte

Abb. 14: Experimentelle (...) und berechnete (——) molekulare Intensitäten und Differenzen von CF_3NCS

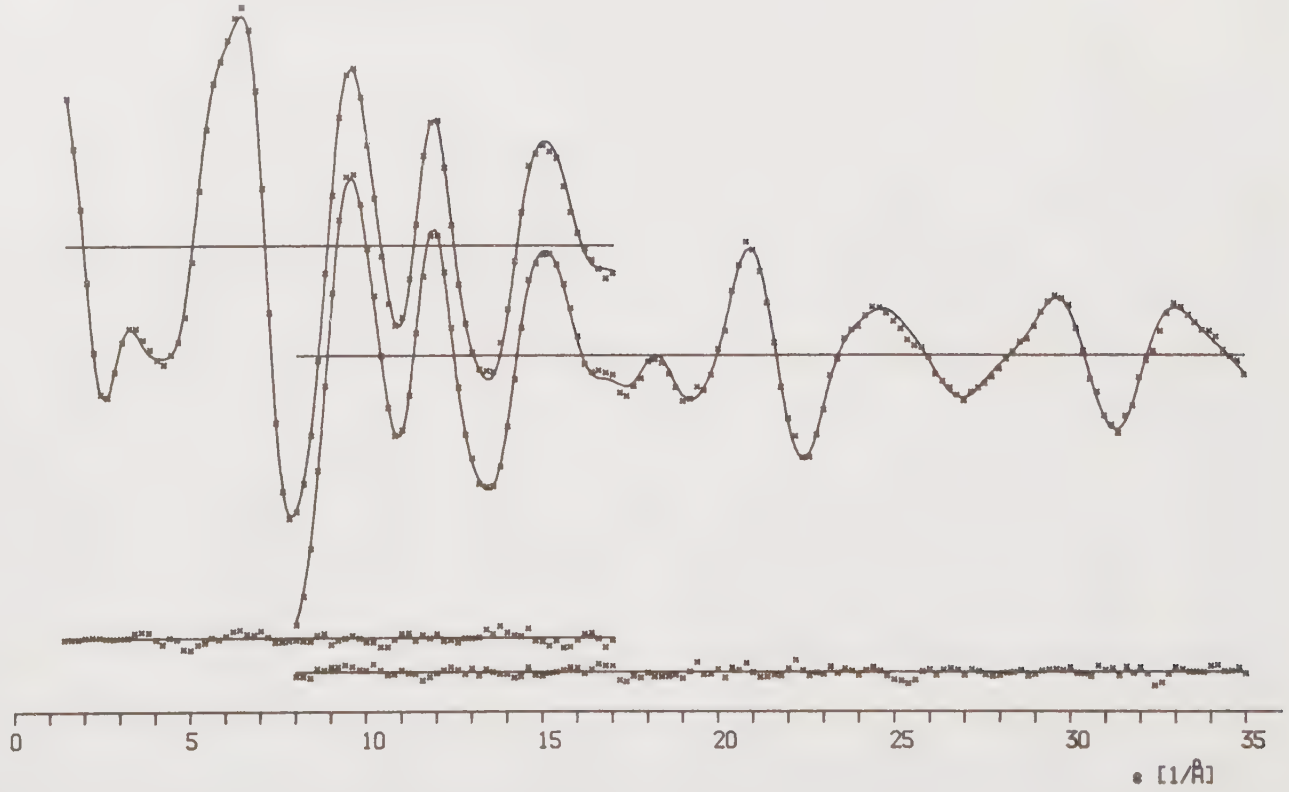
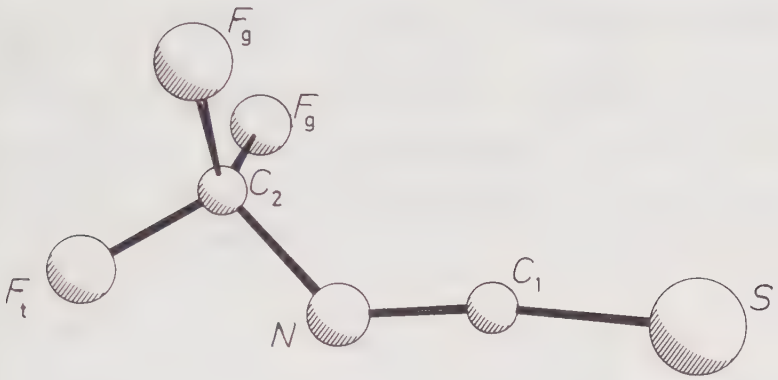


Abb. 15: Molekülplot von CF_3NCS (starres Modell)



tisch freie innere Rotation. Es wurde deshalb auch im Falle des Isothiocyanates ein Modell mit freier Torsion bei der Analyse der Elektronenbeugungsintensitäten verwendet. Um die Torsion der CF_3 - Gruppe von der Gerüstschwingung abzutrennen, wurden analog zu CF_3NCO die stark torsionsabhängigen Schwingungsamplituden $C_1..F_g$, $C_1..F_t$, $S..F_g$ und $S..F_t$ mit dem Programm NORCOR berechnet. Tab. 25 zeigt die ermittelten Gerüstschwingungsamplituden für die verschiedenen Konformationen mit dem Drehwinkel τ ($\tau = 0$ entspricht der eclipsed Position).

Tab. 25

Abstände in Å und Schwingungsamplituden in $Å^{-1}$

τ	Abstand	$l_{C_1..F}$	Abstand	$l_{S..F}$
0	2.79	.116	4.01	.180
60	2.94	.088	4.25	.137
120	3.22	.066	4.69	.085
180	3.35	.061	4.90	.063

Für die torsionsabhängigen Schwingungen wurden für die Anpassungsrechnungen folgende mittleren Werte eingesetzt: $l_{C..F_g} = 0.090$; $l_{C..F_t} = 0.063$; $l_{S..F_g} = 0.141$; $l_{S..F_t} = 0.075$. Diese Schwingungsamplituden wurden in den weiteren least squares Rechnungen verfeinert. Rechnungen mit unterschiedlichen konstanten V_3 Werten zeigen, daß die Anpassung der gerechneten und experimentellen Intensitäten praktisch unabhängig von V_3 ist. Die Annahmen für die Schwingungsamplituden zeigt Tab. 23. Die endgültigen Ergebnisse für $V_3 = 0$ sind

zusätzlich zu den Ergebnissen für das starre Modell in Tab. 24 aufgelistet. Folgende Korelationen mit Werten größer |0.6| treten auf: P_1/P_4 = -.801; P_1/P_5 = .679; l_1/P_1 = .619; P_4/l_1 = -.723; P_6/P_7 = -.804;

Anhand der Elektronenbeugung allein, kann keine Entscheidung zwischen stark gehinderter Torsion (starres Modell) und freier Torsion getroffen werden. Die Radialverteilungsfunktion kann mit beiden Modellen analysiert werden.

Diskussion

Für die Diskussion der Bindungslängen der beiden Verbindungen, CF_3NCO und CF_3NCS werden die Werte für das nicht starre Modell benutzt, die innerhalb den Fehlergrenzen mit den Daten des starren Modells übereinstimmen. Die Bindungsabstände N=C und C=O für Isocyanate sowie N=C und C=S für Isothiocyanate sind in Tab. 26 und Tab. 27 zusammengestellt. Die N=C Bindungsabstände sind mit Ausnahme von HNCO und HNCS in den Isocyanaten geringfügig länger. Unglücklicherweise sind die Bindungslängen C=N und C=O sehr ähnlich, sodaß bei der Elektronenbeugung starke Korrelationen zwischen diesen Distanzen und ebenso zwischen den Distanzen und den zusammengefassten Schwingungsamplituden auftreten. Wegen dieser Unsicherheit ergeben sich große Fehlergrenzen für diese Abstände. In dieser Arbeit wurden wie erwähnt, die Schwingungsamplituden auf den spektroskopischen Werten festgehalten. Ein Vergleich der N=C und C=O Bindungslängen in Isocyanaten zeigt, daß die N=C Bindungen immer länger als die C=O Bindungen sind. Interessant ist der Einfluß der Gruppe X, die an die Isocyanat- bzw. Isothiocyanatgruppe (XNCS bzw. XNCO) gebunden ist,

Tab. 26

N=C und C=O Bindungsabstände in Å für Isocyanate

Verbindung	N=C	C=O	Parameter	Literatur
HNCO	1.207 (10)	1.171 (10)	r_o-Werte	70
	1.214 (3)	1.166 (1)	r_s-Werte	71
CH_3NCO	1.202 (5)	1.168 (5)	r_a-Werte	72
SiH_3NCO	1.216 (9)	1.164 (8)	verschiedene	73
	1.200 (5)	1.18 fest	Annahmen	73
$(CH_3)_3SiNCO$	1.20 (1)	1.18 (1)	r_g-Werte	74
F_3SiNCO	1.19 fest	1.168 (25)	r_a-Wert	75
Cl_3SiNCO	1.219 (7)	1.139 (8)	r_a-Werte	76
$Cl_2Si(NCO)_2$	1.217 (5)	1.146 (5)	"	76
$ClSi(NCO)_3$	1.213 (5)	1.144 (5)	"	76
$Si(NCO)_4$	1.209 (2)	1.165 (2)	r_a-Werte	77
GeH_3NCO	1.190 (7)	1.182 (7)	r_a-Werte	78
F_2PNCO	1.256 (6)	1.165 (6)	r_a-Werte	79
ClNCO	1.228	1.174		80
	1.226 (5)	1.162 (5)	r_s-Werte	81
CF_3NCO	1.231 (6)	1.168 (4)	r_a-Werte	starres Modell
	1.232 (6)	1.166 (4)	r_a-Werte	freie Torsion
SF_5NCO	1.234 (8)	1.179 (7)	r_a-Werte	82

Tab. 27

N=C und C=S Bindungsabstände in Å für Isothiocyanate

Verbindung	N=C	C=S	Parameter	Literatur
HNCS	1.216 (2)	1.561 (2)	r_s (C=S)	83
			r_o (N=C)	
CH_3NCS	1.192 (6)	1.597 (5)	r_a-Werte	72
SiH_3NCS	1.197 (7)	1.563 (6)	r_a-Werte	84
	1.211 (10)	1.560 fest	r_s (N=C)	84
$(CH_3)_3SiNCS$	1.18 (1)	1.56 (1)	r_g-Werte	74
F_2PNCS	1.221 (6)	1.553	r_a-Werte	79
CF_3NCS	1.211 (5)	1.555 (3)	r_a-Werte	starres Modell
	1.209 (5)	1.554 (3)	r_a-Werte	freie Torsion

auf die N=C Doppelbindungslänge. Hier sind wenige Vergleichsdaten vorhanden. An den 3 Beispielen CH_3NCO (N=C = 1.202 (5) Å), CF_3NCO (N=C = 1.231 (6) Å), CH_3NCS (N=C = 1.192 (6) Å), CF_3NCS (N=C = 1.211 (5) Å) und HNCO (N=C = 1.207 (10) Å), ClNCO (N=C = 1.228 Å) kann gezeigt werden, daß der N=C Bindungaabstand mit der Elektronegativität der Gruppe X korreliert. Je elektronegativer der Rest X, desto länger wird die N=C Bindung. Einen langen N=C Abstand hat SF_5NCO mit einem Wert von 1.238 (8) Å, der mit der stark elektronenziehenden SF_5 - Gruppe erklärt werden kann.

Weiterhin ist die Frage nach der Linearität der NCO und NCS Kette von Interesse. In den meisten Arbeiten wird die NCO bzw. die NCS Kette linear angenommen. Nur in sehr wenigen Fällen wurde der NCO und NCS Winkel bestimmt. Im Fall von ClNCO wurde die Abknickung von 8.6^o durch Elektronenbeugung [80] und Mikrowellenspektroskopie [81] bestimmt. Elektronenbeugungsexperimente an SF_5NCO führten zu einem NCO Winkel von $173.8\ (37)^o$ [82], das entspricht einer Abknickung von 6.2^o. Die Verbindungen CF_3NCO und CF_3NCS sind mit beiden Anpassungen (starres Modell und freie Torsion) abgewinkelt. Auffällig ist die starke Abknickung der NCO Kette bei CF_3NCO mit einem Winkel von $20.2\ (55)^o$ bzw. $15.0(36)^o$. Beim Vergleich der drei Winkel NCY (Y = O oder S), CNC, TILT, die durch eine Anpassung mit einem starren Modell und mit freier Torsion bestimmt wurden, zeigt sich folgende Tendenz:

Die Anpassung mit einem Modell mit einer freien Torsion der CF_3 - Gruppe führt zu einem größeren CNC Winkel, dagegen werden die Winkel NCY und TILT kleiner. Für CF_3NCO ist der beobachtete Effekt wesentlich größer als bei der Spezies CF_3NCS. Rode und Mitarbeiter berichten über MO-SCF Berechnungen an einfachen Isocyanaten und fanden ebenfalls eine Nicht - Linearität der NCO Kette.[85] Weitere in-

teressante geometrischen Parameter an Isocyanaten und Isothiocyanaten, sind der X-N=C Bindungswinkel und der X-N Bindungsabstand. Die experimentell bestimmten Werte sind in Tab. 28 verglichen. Die X-N=C Winkel variieren von 120 - 180°. Die Diskrepanz in den Winkeln bei SiH_3NCO und SiH_3NCS, die durch Mikrowellenspektroskopie und Elektronenbeugung bestimmt wurden, ist auffällig. Gerry et al.[87] erhielten bei der Analyse des Mikrowellenspektrums in der Näherung des starren Rotators für SiH_3NCO eine lineare SiNC Anordnung. Duckett und Robiette [88] analysierten das Mikrowellenspektrum mit dem Modell eines nicht starren Rotators und ermittelten für den SiNC Winkel einen Gleichgewichtswert von 158°. Die Elektronenbeugung wurde ebenfalls von Robiette und Glidewell [73] ausgewertet und führte mit einem starren Modell zu 152.2 (12)°, mit einem nicht starren Modell zu einem Winkel von 159°. Bei der nicht starren Anpassung wurde für die Bending Schwingung ein anharmonisches Doppelminimumpotential eingesetzt. Nicht starre Modelle führen zu einer sehr guten Übereinstimmung von Elektronenbeugungs- und Mikrowellen-Ergebnissen. Die Berücksichtigung einer oder mehrerer Großamplitudenbewegungen mit einem anharmonischen Potential ist in vielen Fällen unerläßlich um exakte Werte zu erhalten. Die unterschiedliche Auswertungen von Elektronenbeugungsdaten und Mikrowellenmessungen, führen daher nicht unbedingt zu exakten Werten und lassen daher einen Vergleich der X-NC Winkel nicht zu. Der CNC Winkel von CF_3NCO und CF_3NCS wird unter Einbeziehung einer Großamplitudenbewegung für die CF_3 - Torsion größer. Generell kann man sagen, daß der X-NC Winkel in Isocyanaten kleiner als in Isothiocyanaten ist. Bei der X-N Bindung sind allgemeine Aussagen schwierig. Die N-C Bindungsabstände in CF_3NCO und CF_3NCS sind wesentlich kürzer als in den methylsubstituierten Spezies, CH_3NCO

Tab. 28

Bindungswinkel X-N=C und X-N Bindungslängen in Grad und Å für Isocyanate und Isothiocyanate

Verbindung	X-N=C	X-N	Parameter	Literatur
HNCO	128.1 (5)	0.987 (10)	r_o-Werte	70
HNCS	135.0 (2)	0.989 (3)	r_o-Werte	86
CH_3NCO	140.3 (3)	1.450 (4)	r_a-Werte	72
CH_3NCS	141.6 (4)	1.479 (8)	r_a-Wert	72
CF_3NCO	121.6 (17)	1.393 (8)	r_a-Werte starres Modell	
	124.1 (17)	1.391 (8)	r_a-Werte freie Torsion	
CF_3NCS	130.7 (15)	1.393 (9)	r_a-Werte starres Modell	
	131.4 (17)	1.397 (9)	r_a-Werte freie Torsion	
SiH_3NCO	linear	1.699		87
	158.0			88
	152.2 (12)	1.703 (4)	r_a-Werte	73
SiH_3NCS	linear	1.714 (10)		87
	163.8 (26)	1.704 (6)	r_a-Werte	73
$(CH_3)_3SiNCO$	150 (3)	1.76 (2)	r_g-Werte	74
$(CH_3)_3SiNCS$	154 (2)	1.78 (2)	r_g-Werte	74
$Si(NCO)_4$	146.4	1.688 (3)	r_a-Wert	77
$ClSi(NCO)_3$	145 (2)	1.684 (3)	r_a-Werte	76
$Cl_2Si(NCO)_2$	136 (1)	1.687 (4)	r_a-Werte	76
Cl_3SiNCO	138.0 (4)	1.646 (8)	r_a-Werte	76
F_3SiNCO	160.7 (12)	1.648 (10)	r_a-Werte	75
GeH_3NCO	141.3 (3)	1.831 (4)	r_a-Werte	78
F_2PNCO	130.6 (8)	1.683 (6)	r_a-Werte	79
F_2PNCS	140.5 (7)	1.686 (7)	r_a-Werte	79
ClNCO	118.8 (5)	1.705 (5)	r_s-Werte	81

und CH_3NCS (siehe Tab. 28). Dieser CH_3/CF_3 Substitutionseffekt-Effekt wird erwartet und ist vergleichbar mit den Daten von $(CH_3)_3N$ [59] und $(CF_3)_3N$ [58].

IV Zusammenfassung

Der Einfluß auf die geometrischen Parameter in einem Molekül durch Substitution der H-Atome z. B. durch elektronegative Gruppen wie CF_3 oder F ist für den Chemiker eine interessante Frage. Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Strukturuntersuchungen an CF_3-substituierten Verbindungen: $CF_3P{=}CF_2$, $CF_3N{=}CF_2$, CF_3NCO und CF_3NCS durchgeführt.

Die geometrischen Strukturen von $CF_3P{=}CF_2$ und $CF_3N{=}CF_2$ wurden mit Hilfe der Elektronenbeugung bestimmt. Alle Parameter konnten charakterisiert werden mit Ausnahme der $C(sp^2)$-F Abstände. Für diese Bindungslängen wurden Werte eingesetzt, die aus ab initio Rechnungen und experimentellen Werten für entsprechende Phospha- und Azaalkene bestimmt wurden ($CF_3P{=}CF_2$, $C(sp^2)$-F = 1.313 Å, $CF_3N{=}CF_2$, $C(sp^2)$-F = 1.300 Å). Die CF_3 Gruppe steht bei $CF_3P{=}CF_2$ eclipsed, bei $CF_3N{=}CF_2$ staggered zur X=C Doppelbindung (X = P, N). Der interessanteste geometrische Parameter in diesen Verbindungen ist die X=C Bindung. Die P=C Doppelbindung mit einem Wert von 1.690 (5) Å ist um 0.02 Å länger als in der Stammverbindung $HP{=}CH_2$ mit einem Abstand von 1.673 (2) Å. Methanimin, $HN{=}CH_2$, dagegen weist innerhalb der Fehlergrenzen einen ebenso langen N=C Abstand wie $CF_3N{=}CF_2$ auf ($HN{=}CH_2$, N=C = 1.273 (4) Å, $CF_3N{=}CF_2$, N=C = 1.269 (10) Å). Dieses unterschiedliche Verhalten der X=C Doppelbindungen gegenüber einer Substitution der H-Atome durch elektronegative Gruppen wie CF_3 oder F, konnte mit ab initio Rechnungen an fluorierten Phospha- und Azaalkenen ebenfalls gezeigt werden. Diese Effekte können durch die unterschiedlichen Elektronegativitäten des Stickstoffs und Phosphors und der daraus resultierenden Änderung der Polaritäten in den Bindungen erklärt

werden.

Die Struktur von CF_3NCO wurde mit Hilfe der Elektronenbeugung, der Mikrowellenspektroskopie und ab initio Rechnungen untersucht. Die Aufnahme des Mikrowellenspektrums von CF_3NCO zeigte ein unerwartet komplexes Spektrum mit einer hohen Liniendichte. Die Banden konnten mit der üblichen Standardmethode (starrer Rotator-Hamiltonoperator) nicht zugeordnet werden. Der Grund hierfür sind die zwei Großamplitudenschwingungen und zwar (1) die Torsionsschwingung der CF_3 Gruppe und (2) die Bending Schwingung der CF_3-N=C Gruppierung, die miteinander dynamisch gekoppelt sind. Eine Interpretation des Mikrowellenspektrums ist nur mit einem approximierten fünfdimensionalen Hamiltonoperator möglich, der die gekoppelten Bewegungen: CNC-Bending Schwingung, innere Rotation und die Gesamtrotation des Moleküls beschreibt. Die Zuordnung einzelner Linien führte zu einem CNC-Winkel von 123-124°. Die Potentialbarrieren wurden mit 4.3 kcal/Mol und kleiner 40 cal/Mol für die Bending bzw. innere Torsion bestimmt. Eine vollständige Strukturbestimmung mit der Mikrowellenspektroskopie konnte aufgrund der begrenzten Leistungsfähigkeit des vorhandenen Starkgenerators nicht durchgeführt werden. Die ab initio Rechnungen ergeben für das Bending Potential ebenfalls einen Wert von 4.3 kcal/Mol. Die Elektronenbeugungsdaten wurden wegen der niedrigen Torsionsbarriere mit freier innerer Rotation der CF_3 Gruppe ausgewertet. Dies führte zu einem CNC Winkel von 124.1 (17) °, der innerhalb der Fehlergrenzen mit den Mikrowellendaten identisch ist. Die Werte der Bindungslängen aus dem Elektronenbeugungsexperiment werden in den ab initio Rechnungen innerhalb der experimentellen Fehler wiedergegeben. Eine Ausnahme ist der N-C Bindungsabstand. Die Analyse der Elektronenbeugung führt zu einer N-C Bindungslänge von

1.391 (8) Å. Ab initio Rechnungen und die Mikrowellenspektroskopie verlangen einen etwas größeren Wert von 1.418-1.428 Å. Die Struktur von CF_3NCS wurde mit der Elektronenbeugung mit freier Torsion der CF_3 Gruppe bestimmt. Die NCY (Y = O, S) Gruppe ist mit 15.0 (36)° und 4.9 (35)° für CF_3NCO bzw. CF_3NCS abgewinkelt. Die N=C Bindungslängen wurden mit Werten von 1.232 (6) Å für das Isocyanat und 1.209 (5) Å für das Isothiocyanat ermittelt. Der CNC Winkel beträgt in CF_3NCS 131.4 (17)°. In beiden Verbindungen ist der N=C Bindungsabstand länger als in den nicht fluorierten Spezies, CH_3NCO und CH_3NCS, die Bindungslängen von 1.202 (5) Å bzw. 1.192 (6) Å besitzen. Die N=C Bindung wird also mit Fluorierung der CH_3 Gruppe länger.

4. Verwendete Programme

LOCHSTREIF: Einlesen von Lochstreifen mit Photometerdaten
Autor: M. von Carlowitz

INTSEC : Berechnung der Elektronenwellenlänge und Umrechnung von Photometerstrom auf Intensitäten
Autor: H. Oberhammer

INSTAN : Eingabe des Untergrundes am graphischen Tablett
Autor: M. von Carlowitz

Elektronen-
beugung : Auswertung der Elektronenbeugungsdaten mit Untergrundverbesserung und Strukturoptimierung
Autor: H. Oberhammer

EBROT : Auswertung der Elektronenbeugungsdaten und Strukturoptimierung für Moleküle mit einer Großamplitudenbewegung
Autor: H. Oberhammer

NORCOR : Normalkoordinatenanalyse
Autor: D. Christen

STMB : Analyse von Rotations- Torsions-Bending-Spektren
Autor: J. Koput

PLUTO 78 : Zeichnen sterischer Moleküle
Autor: S. Motherwell, University Chemical Laboratory, Cambridge

TRIPLO : Plotten von s M(s) und RVF
Autor: H.-G. Mack

GAUSSIAN-82: ab initio Rechnungen
Autoren: siehe Lit.66

VI Literaturverzeichnis

1. Hargittai, I.; Z. Chem., 7, 248 (1980).
2. Vilkov, L. V.; Mastrukov, V. S.; Sadova, N. I.; Determination of the Geometrical Structure of free Molecules, Mir Publishers Moscow 1983.
3. Wollrab, J. E.; Rotational Spectra and Molecular Structure, New York, Academic Press 1967.
4. Gordy, W.; Cook, R. L.; Microwave Molecular Spectra, New York, Interscience 1970.
5. Kroto, H. W.; Molecular Rotation Spectra, London, New York, Sydney, Toronto, John Wiley & Sohns 1975.
6. Davies, M. J.; Electron Diffraction in Gases, Marcel Dekker, New York 1971.
7. Bauer, S. H.; Diffraction of Electrons by Gases in: Physical Chemistry, An Advanced Treatise, Academic Press, Band IV 1970.
8. Mayer - Kuckuk, T.; Physik der Atomkerne, B. G. Teubner, Stuttgart 1970, S. 104 ff.
9. Mott, N. F.; Massey, H. F.; The Theorie of Atomic Collisions, 3rd ed. New York, Oxford University Press 1965.
10. Glauber, R.; Schomaker, V.; Phys. Rev., 89, 667 (1953).
11. Massey, H. S. W.; Proc. Roy. Soc., A129, 616 (1930).
12. Iijima, T.; Bonham, R. A.; J. Phys. Chem., 67, 2266 (1963).
13. Bonham, R. A.; Iijima, T.; J. Chem. Phys., 42, 2613 (1965).
14. Bastiansen, O.; Kveseth, K.; Mollendal, H.; Structure of Molecules with large Amplitude Motion, as determined from Electron Diffraction Studies in the Gase Phase, in Topics in Current Chemistry 81, Large Amplitude Motion in Molecules I, ed. Boschke,

F. L.; Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1979, S.99.

15. Bartell, L. S.; J. Chem. Phys., 23, 1219 (1955).
16. Kuchitsu, K.; Bartell, L. S.; J. Chem. Phys., 35, 1945 (1961).
17. Morino, Y.; Nakamura, J.; Moor, P. W.; J. Chem. Phys., 36, 1050 (1962).
18. Cyvin, S. J.; Elvebredd, I.; Brunvoll, J.; Haagen, G.; Acta Chem. Scand., 21, 2405 (1976).
19. Elvebredd, I.; Acta Chem. Scand., 22, 1606 (1968).
20. Debye, P.; J. Chem. Phys., 9, 55 (1941).
21. Primas, H.; Müller - Herold, U.; Elementare Quantenchemie, B. G. Teubner, Stuttgart 1984.
22. Roothaan, C. C. J.; Rev. Mod. Phys., 25, 69 (1951).
23. Pulay, P.; Molec. Phys., 17, 197 (1969).
24. Pulay, P.; Molec. Phys., 18, 473 (1970).
25. Appel, R.; Knoll, F.; Ruppert, I.; Angew. Chem., 93, 771 (1981).
26. Kroto, H. W.; Chem. Soc. Rev., 11, 435 (1982).
27. Becker, G.; Becker, W.; Mundt, O.; Phosphorus and Sulfur, 14, 267 (1983).
28. Regitz, M.; Houben - Weyl: Methoden der Organischen Chemie, Vol. E1, G. Thieme, Suttgart 1982, S.15.
29. Johnson, R. D.; Lovas, F. J.; Chem. Phys. Lett., 15, 65 (1972).
30. Hopkinson, M. J.; Kroto, H. W.; Nixon, J. F.; Simmons, N. P. C.; J. Chem. Soc. Chem. Comm., 513 (1976).
31. Goldwhite, H.; Haszeldine, R. N.; Roswell, D. G.; J. Chem. Soc., 6875 (1965).
32. Grobe, J.; Z. Naturforsch., 23b, 1609 (1968).
33. Ansari, S.; Grobe, J.; Schmid, P.; J. Fluorine Chem., 2, 281 (1972/73); Ansari, S.; Grobe, J.; Z. Naturforsch., 30b, 531

(1975).

34. Maya, L.; Burg, A. B.; Inorg. Chem., 14, 698 (1975).

35. Estiagh - Hosseini, H.; Kroto, H. W.; Nixon, J. F.; Onashi, O.; J. Organomet. Chem., 181, C1 (1979).

36. Burg, A. B.; Inorg. Chem., 22, 2573 (1983).

37. Grobe, J.; Le Van, D.; Angew. Chem., 96, 716 (1984).

38. Part VI: Grobe, J.; Le Van, D.; Nientiedt, J.; Z. Naturforsch., (im Druck).

39. Binnewies, M.; Grobe, J.; Le Van, D.; Phosphorus and Sulfur, 21, 349 (1985); Z. Naturforsch., 40b, 927 (1985).

40. Grobe, J.; Le Van, D.; Z. Naturforsch., 40b, 467 (1985).

41. Grobe, J.; Le Van, D.; Tetrahedron Lett., 26, 3681 (1985).

42. Oberhammer, H.; in 'Molecular Structure by Electron Diffraction Methods', Vol. 4, The Chemical Society, Burlington House, London 76, S. 24.

43. Oberhammer, H.; Gombler, W.; Willner, H.; J. Mol. Struct., 70, 273 (1981).

44. Haase, J.; Z. Naturforsch., 25a, 936 (1970).

45. Mack, H.-G.; Steger, B.; Oberhammer, H.; Chem. Phys. Lett., eingereicht.

46. Christen, D.; Oberhammer, H.; Hammaker, R. M.; Chang, S. C., DesMarteau, D. D.; J. Am. Chem. Soc., 104, 6186 (1982).

47. Kroto, H. W.; Nixon, J. F.; Ohno, K.; J. Mol. Spectrosc., 90, 367 (1981).

48. Becker, G.; Mundt, O.; Uhl, G.; Z. Anorg. Allg. Chem., 517, 891 (1984).

49. Marsden, C. J.; Bartell, L. S.; Inorg. Chem., 15, 2713 (1976).

50. Bartell, L. S.; Brockway, L. O.; J. Chem. Phys., 32, 512 (1960).

51. Kroto, H. W.; Nixon, J. F.; Ohashi, O.; Ohno, K.; Simmons, N. P. C.; J. Mol. Spectrosc., 103, 113 (1984).

52. Pearson, R.; Lovas, F. J.; J. Chem. Phys., 66, 4149 (1977).

53. Literatur 29, dort zitierte Literatur.

54. Christen, D.; Kalcher, K.; J. Mol. Struct., 97, 143 (1983).

55. Lentz, D.; Oberhammer, H.; Inorg. Chem., 24, 4665 (1985).

56. Hagen, K.; Bondybey, V.; Hedberg, K.; J. Am. Chem. Soc., 99, 1365 (1977).

57. Oberhammer, H.; unveröffentlicht.

58. Bürger, H.; Niepel, H.; Pawelke, G.; Oberhammer, H.; J. Mol. Struct., 54, 159 (1979).

59. Beagley, B.; Medwig, A. R.; J. Mol. Struct., 38, 229 (1977).

60. Patai, S.; The chemistry of cyanates and their thio derivatives, John Wiley & Sons, Chichester - New York - Brisbane - Toronto 1977.

61. Koput, J.; J. Mol. Spectrosc., 106, 12 (1984).

62. Koput, J.; J. Mol. Spectrosc., 115, 1986 im Druck.

63. Wierzbicky, A.; Koput, J.; Kreglewski, M.; J. Mol. Spectrosc., 99, 102 (1983).

64. Kilb, R. W.; Lin, C. C.; Wilson, E. B. Jr.; J. Chem. Phys., 26, 1695 (1957).
Herschbach, D. R.; J. Chem. Phys., 31, 91 (1959).

65. Woods, R. C.; J. Chem, Phys., 46, 4789 (1967).

66. Gaussian 82: Binkley, J. S.; Frisch, M. J.; DeFrees, D. J.; Ragharachari, K.; Whiteside, R. A.; Schlegel, H. B.; Pople, J. A.; Carnegie - Mellon University, Pittsburgh, PA 15213; Release A, 1.Sept. 1983.

67. a) Hariharan, P. C.; Pople, J. A.; Theor. Chim. Acta., 28,

213 (1973).

b) Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A.; J. Chem. Phys., 77, 3654 (1982).

68. Møller, C.; Plesset, M. S.; Phys. Rev., 46, 618 (1934).

69. Kreglewski, M.; Chem. Phys. Lett., 112, 275 (1984).

70. Jones, L. H.; Shoolery, J. N.; Shulman, R. G.; Yost, D. M.; J. Chem. Phys., 18, 990 (1950).

71. Yamada, K.; J. Mol. Spectrosc., 79, 323 (1980).

72. Anderson, D. W. W.; Rankin, D. W. H.; Robertson, A.; J. Mol. Struct., 14, 385 (1972).

73. Glidewell, C.; Robiette, A. G.; Sheldrick, G. M.; Chem. Phys. Lett., 16, 526 (1972).

74. Kimura, K.; Katada, K.; Bauer, S. H.; J. Am. Chem. Soc., 88, 416 (1966).

75. Airey, W.; Glidewell, C.; Robiette, A. G.; Sheldrick, G. M.; J. Mol. Struct., 8, 435 (1971).

76. Hildebrandt, R. L.; Bauer, S. H.; J. Mol. Struct., 3, 325 (1969).

77. Hjortaas, K. E.; Acta. Chem. Scand., 21, 1381 (1967).

78. Murdoch, J. D.; Rankin, D. W. H.; Beagley, B.; J. Mol. Struct., 31, 291 (1976).

79. Rankin, D. W. H.; Cyvin, S. J.; J. Chem. Soc. Dalton, 1277 (1972).

80. Oberhammer, H.; Z. Naturforsch, 26a, 280 (1971).

81. Hocking, W. H.; Gerry, M. C. L.; J. Mol. Spectr., 58, 250 (1975).

82. Oberhammer, H.; Seppelt, K.; Mews, R.; J. Mol. Struct., 101,

325, (1983).

83. Dousmanis, G. C.; Sanders, T. M. Jr.; Townes, C. H.; Zeiger, H. J.; J. Chem. Phys., 21, 1416 (1953).

84. Jenkins, D. R.; Kewley, R.; Sugden, T. M.; Trans. Faraday Soc., 58, 1284 (1962).

85. Rode, B. M.; Kosmus, W.; Nachbaur, E.; Monatsh. Chemie, 105, 191 (1974).

86. Kewley, R.; Sastry, K. V. L. N.; Winnewisser, M.; J. Mol. Spectrosc., 10, 418 (1963).

87. Gerry, M. C. L.; Thompson, J. C.; Sugden, T. M.; Nature, 211, 846 (1966).

88. Duckett, J. A.; Robiette, A. G.; Mills, I. M.; J. Mol. Spectrosc., 62, 34 (1976).

L E B E N S L A U F

Persönliche Daten: Bernhard Josef Steger

25.01.1956	geboren in Tübingen
	Eltern: Erwin Steger, selbstständig
	Zita Steger, geb. Kohler
07.09.1977	Heirat mit Sylvia Granzer
30.11.1977	Geburt des Sohnes Sascha Tobias
28.02.1983	Geburt der Tochter Ellen Rebecca

Schulbildung:

1963 - 1966	Grundschule Wurmlingen
1966 - 1975	Eugen-Bolz-Gymnasium Rottenburg/N.

Studium:

ab WS 1975/76	Chemie-Studium an der Eberhard-Karls-Universität in Tübingen
April 1979	Diplom-Vorexamen
März 1982	Diplom-Hauptexamen
Juni 1982 - Februar 1983	Diplomarbeit über Bi- und trifunktionelle Mono- und Dialkylphenylphosphane als Komponenten für Homologisierungskatalysatoren am Institut für Anorganische Chemie unter Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Lindner.

Juni 1983 - Juni 1986

Dissertation am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Oberhammer über Strukturuntersuchungen in der Gasphase an einigen CF_3-substituierten Verbindungen: $CF_3P{=}CF_2$, $CF_3N{=}CF_2$, CF_3NCO und CF_3NCS.

Meine akademischen Lehrer waren:

E. Bayer, M. Brendle, D. Christen, G. Gauglitz, F. Gönnenwein, G. Häfelinger, H. Hagenmaier, M. Hanack, V. Hoffmann, S. Kemmler-Sack, D. Krug, U. Kunze, E. Lindner, I.-P. Lorenz, H. Oberhammer, D. Oelkrug, G. Pausewang, H. Pauschmann, H. Pommer, W. Rundel, V. Schurig, F. F. Seelig, H. Stegmann, J. Strähle, H. Suhr.

Druck und Verarbeitung: Dissertations Druck Darmstadt, Tel. 0 61 51 / 21 3 53